



FERRAATTIYHDISTEET VEDENKÄSITTELYSSÄ

Jarkko Sulasalmi
Pro gradu -tutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2021

SISÄLLYSLUETTELO

1.	Johdanto	4
2.	Ferraatti.....	5
2.1.	Yleistä ferraatti-ionista	5
2.2.	Ferraatin syntetisointi.....	6
2.2.1.	Sähkökemiallinen syntetisointi	6
2.2.2.	Muut synteetitavat	9
2.3	Ferraatin karakterisointi	10
3.	Ferraatti vedenkäsittelyssä.....	16
3.1.	Yleistä.....	16
3.2.	Hapetus	18
3.3.	Desinfiointi	23
3.4.	Koagulointi.....	26
4.	Yhteenveto	41
5.	Kirjallisuusviitteet.....	42

LYHENNELUETTELO

1e	Yhden elektronin siirto
2e	Kahden elektronin siirto
BOD	Biologinen hapenkulutus
COD	Kemiallinen hapenkulutus
DBP	Desinfioinnin sivutuotteet
δ	Isomeerinen siirtymä
DNA	Deoksiribonukleiinihappo
DOC	Liennut orgaaninen hiili
FS	Rauta(III)sulfaatti
FTIR	Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopia
FA	Fulvohappo
HA	Humushappo
HAA	Haloetikkahapot
HAN	Haloasetonitriilit
HNV	Ihmisen norovirus
HPSEC	Korkean erotuskyvyn kokoeksklusiokromatografia
HS	Humusyhdisteet
KOH	Kaliumhydroksidi
M	Molaarisuus (konsentraatio)
MNV	Hiiren norovirus
NaOH	Natriumhydroksidi
NOM	Luonnon orgaaninen materiaali
OAT	Happiatomin siirto
Redox	Hapetus-pelkistysreaktio
RNA	Ribonukleiinihappo
THM	Trihalometaanit
TOC	Kokonaisorgaaninen hiili
UV	Ultravioletti
UV ₂₅₄	UV-VIS-määritys 254 nm aallonpituudella
XRD	Röntgendiffraktiomenetelmä

1. JOHDANTO

Ferraatti on laajahko yleisnimitys raudan hypervalenttisille (IV, V, VI,) anioneille, mutta tämä kirjallisuuskatsaus käsittelee raudan kuusiarvoista ferraattispesiestä FeO_4^{2-} . Ferraatti on tunnettu pitkään sen voimakkaasta hapetus-pelkistys- eli redox-potentiaalista ja ferraatin hajoamistuotteen rauta(III)hydroksidin koagulointikyvystä, jotka tekevät ferraatista houkuttelevan kemikaalin vedenpuhdistukseen. Toisaalta suurin ferraatin hyödyistä on se, että vedenkäsittelyn hapetus- ja desinfiointioperaatioissa ferraatti ei muodosta haitallisia desinfioinnin sivutuotteita, kuten trihalometaaneja, haloetikkahappoja ja haloasetonitriililejä. Ferraatti onkin ainoa tällä hetkellä tunnettu kemikaali, joka pystyy suorittamaan sekä hapetuksen, desinfioinnin että koaguloinnin samanaikaisesti ilman haitallisten sivutuotteiden muodostumista.

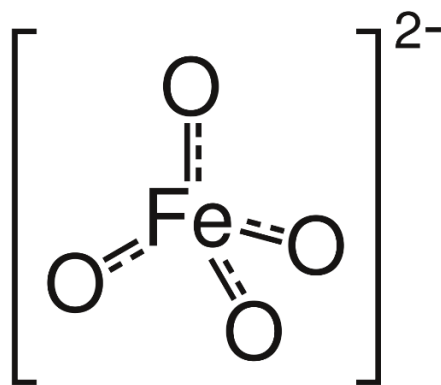
Kuitenkin ferraatin käytännön sovellutuksien suurimpana haasteena on sen varsin heikko säilyvyys verrattuna muihin vedenkäsittelykemikaaleihin, sen laajamittaisen valmistuksen hankaluus, kalleus ja se, että ferraattiliuokset ovat jokseenkin stabiileja vain erittäin alkalisissa olosuhteissa, jolloin käsiteltävän veden pH:n säätämiseen tarvitaan enemmän kemikaaleja kuin jo olemassa olevista ratkaisuissa.

Ferraatteja voidaan käyttää vedenkäsittelyn lisäksi myös nk. super-rautaparistoissa, joissa ferraattisuoloja käytetään katodimateriaalina. Kuitenkin tässä työssä keskitytään ferraatteihin vedenkäsittelyn näkökulmasta, ja erityisesti vedenkäsittelyyn liittyviin hapetus-, desinfiointi- ja koagulaatioreaktioihin.

2. FERRAATTI

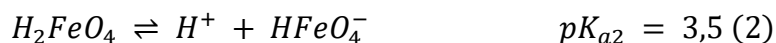
2.1. Yleistä ferraatti-ionista

Tyypillisesti rautaa tavataan sen yleisimmissä hapetusasteissa +II ja +III, mutta sopivissa, vahvasti hapettavissa olosuhteissa (Kuva 3) raudan kuusiarvoista (+VI) ferraattispesiästä FeO_4^{2-} esiintyy.¹ Kiinteillä ferraattisuoloilla kuten kaliumferraatilla K_2FeO_4 ja natriumferraatilla Na_2FeO_4 on röntgendiffraktiomenetelmällä (XRD) havaittu tetraedrinen kiderakenne, jossa neljä ekvivalenttia happiatomia on liittynyt keskusatomiin (Fe^{+6}) ja myös ferraatin vesiliuoksissa rakenne on tetraedrinen (kuva 1).²

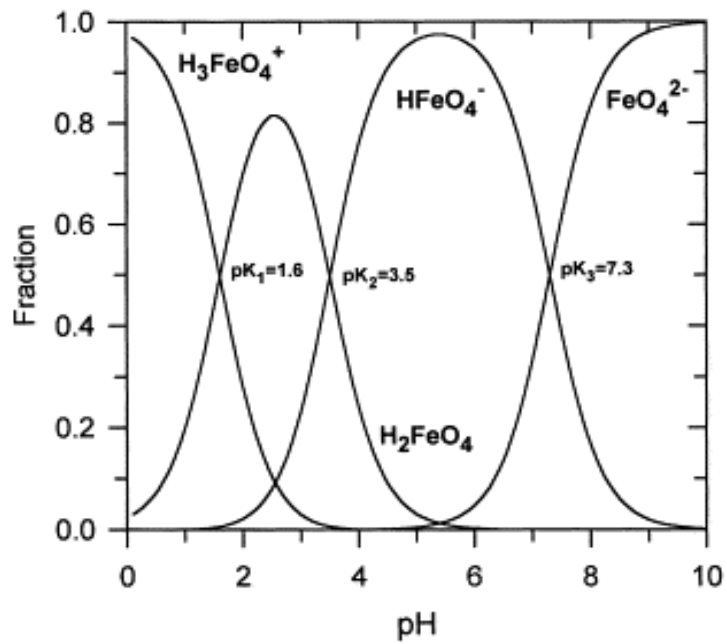


Kuva 1: Ferraatin molekyyli rakenne.²

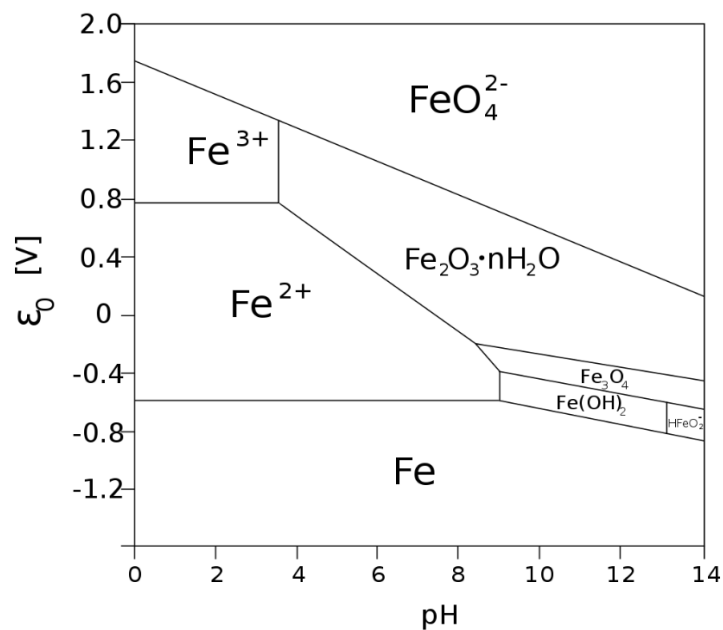
Ferraatilla on vesiliuoksissa neljä tunnettua spesiästä (Kuva 2), joista stabiileimmat esiintyvät vahvasti emäksisissä olosuhteissa:³



Esimerkiksi säilytettynä kaliumhydroksidiliuoksessa (KOH), säilytysliuoksen konsentraation muuttuessa kasvaessa $5 \text{ M} \rightarrow 10 \text{ M}$ ferraatin stabiilius kasvoi kertaluvulla.⁴ Ferraatti hajoaa spontaanisti kolmenarvoiseksi rautaioniksi (Fe^{3+}), joka vesiliuoksissa muodostaa rauta(III)hydroksidia ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Alkalisissa vesiliuoksissa ferraattiyhdisteillä on ominainen, tummanvioletti väri.²



Kuva 2: Ferraattispesiusten pH/esiintyvyys -kuvaaja.⁴



Kuva 3: Raudan Pourbaix-diagrammi.¹

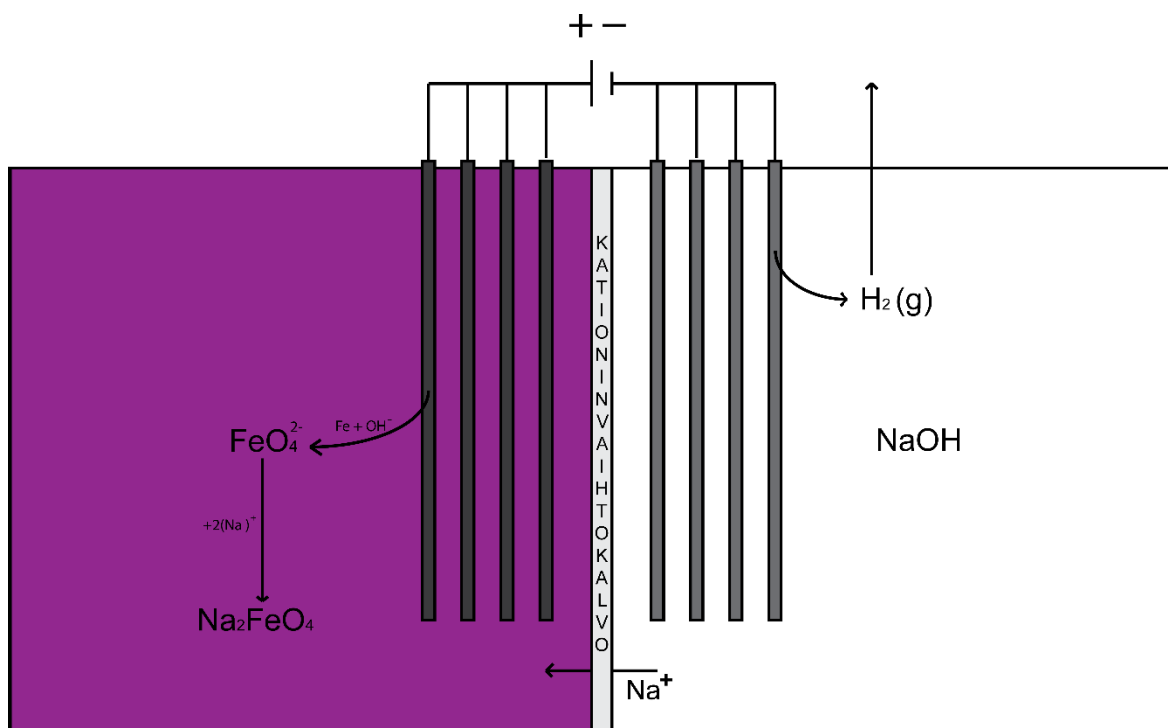
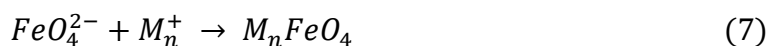
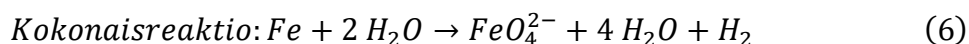
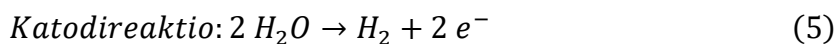
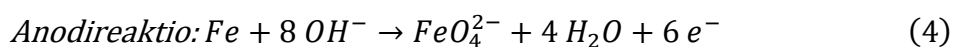
2.2. Ferraatin syntetisointi

Ferraattiyhdisteitä syntetisoidaan yleensä kolmella tavalla: kuivahapetuksella, märkähapetuksella ja sähkökemiallisella syntetisoinnilla. Tässä työssä keskitytään erityisesti sähkökemialliseen syntetisointiin.

2.2.1. Sähkökemiallinen syntetisointi

Sähkökemiallisessa synteesissä käytetään inerttielektrodia, kuten platinaa tai ruostumatonta terästä katodimateriaalina ja rautaa anodimateriaalina, josta

elektrolyysin avulla syntetisoidaan ferraattia vahvasti emäksissä olosuhteissa. Tällöin elektrolyyttiliuoksena käytetään yleensä joko natriumhydroksidia tai kaliumhydroksidia, jonka konsentraatio vaihtelee tyypillisesti 10–20 M välillä. Sähkökemiallinen synteesi on muita synteesis tapoja turvallisempi, ympäristöystävällisempi ja suoraviivaisempi keino tuottaa ferraattia, koska sivutuotteita ei juuri muodostu ja käytetyt kemikaalit eivät ole erityisen vaarallisia ympäristölle. Kuvassa 4 on esitetty esimerkkilaitteisto laboratoriomittakaavassa suoritettavaan synteisiin. Kennoreaktio sähkökemiallisessa synteesissä ferraatille on:^{5,6}



Kuva 4: Yhdenlainen laboratoriomittakaavan laitteisto ferraatin sähkökemiallista syntetisointia varten.^{5,7}

Ferraatin sähkökemiallisessa synteesissä suurimpana haasteena on säilyvyys, sillä synteesituote on nestemäisessä olomuodossa, jolloin se pelkistyy herkästi

takaisin raudan alemmille hapetusasteille. Toinen haaste sähkökemiallisessa synteesissä on anodimateriaalin passivoituminen. Anodimateriaalin passivoituessa alkalisissa olosuhteissa elektrodin pinnalle muodostuu kaksiosainen, ohut passiivifilmi, joka estää elektrodin pinnan aktiivisten paikkojen reagoinnin elektrolyyttiliuoksen kanssa. Tämä aktiivisten paikkojen estyminen aiheuttaa sen, että anodimateriaalista ei voi enää liueta rautaa elektrolyyttiliuokseen ja ferraatin muodostuminen lakkaa. Passiivifilmi koostuu anodia vasten olevasta rauta(II)-rikkaasta kerroksesta ja elektrolyyttiliuosta vasten olevasta rauta(III)hydroksidikerroksesta. Passivointia voidaan ehkäistä esimerkiksi vaihtamalla elektrodeja riittävän usein tai käyttämällä bipolaarielektrodeja, jolloin polaarisuuden muuttaminen elektrodissa poistaa passivointikerrosta.^{7,8}

Sähkökemiallisessa synteesissä myös synteesiparametreilla kuten virtatiheydellä, jännitteellä, elektrodipinta-alalla, elektrolyyttiliuoksen alkalisuudella, elektrodimateriaalin passivoitumisella, passiivifilmin paksuudella on vaikutusta synteesitehokkuuteen ja suhteelliseen reaktionopeuteen. Anodin puolireaktioiden suhteellisen reaktionopeuden määräävä vaihe on, kun neljänarvoinen rautaioni hapettuu viidenarvoiseksi, jolloin rautakompleksin molekyyli geometria muuttuu oktaedrisestä kompleksista O_h tetraedriseksi kompleksiksi T_d (Taulukko 1):⁹

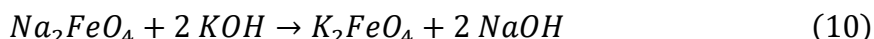
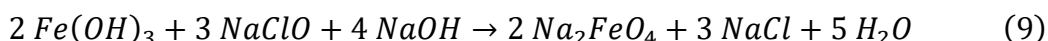
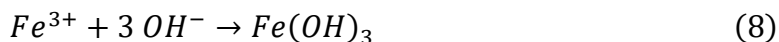
Taulukko 1: Sähkökemiallisen synteesin reaktiovaiheiden suhteellisia reaktionopeuksia.⁹

Anodin puolireaktioyhtälö	Suhteellinen reaktionopeus	Reaktionopeuteen vaikuttavat tekijät
$Fe^0 + 2 OH^- \rightarrow Fe^{II}(OH)_2 + 2 e^-$	(Erittäin) Nopea	Virtatiheys
$Fe^{II}(OH)_2 + 2 OH^- \rightarrow Fe^{II}(OH)_4^{2-}$	Erittäin nopea	-
$Fe^{II}(OH)_4^{2-} \rightarrow Fe^{III}(OH)_3 + e^- + OH^-$	Nopea	Virtatiheys
$Fe^{III}(OH)_3 + OH^- \rightarrow Fe^{IV}(O)(OH)_2 + e^- + H_2O$	Vaihteleva	Anodipinnan passiivifilmin koostumus
$Fe^{II}(OH)_4^{2-} \rightarrow Fe^{IV}(O)(OH)_2 + 2 e^- + H_2O$ ja/tai $Fe^{II}(OH)_2 + H_2O \rightarrow Fe^{IV}(O)(OH)_2 + 2 e^-$	Nopea Nopea	Virtatiheys
$Fe^{IV}(O)(OH)_2 + 4 OH^- \rightarrow Fe^V O_4^{3-} + e^- + 3 H_2O$	Hidas	Reaktionopeuden määräävä tekijä rautakompleksin geometriamuutoksen vuoksi.
$Fe^V O_4^{3-} \rightarrow Fe^{VI} O_4^{2-} + e^-$	Nopea	Virtatiheys

2.2.2. Muut synteesitavat

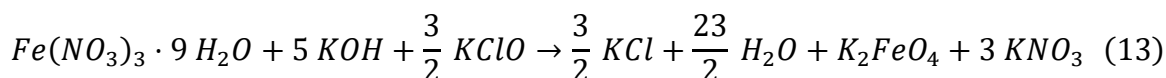
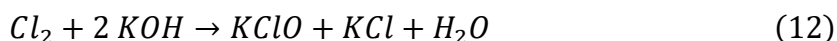
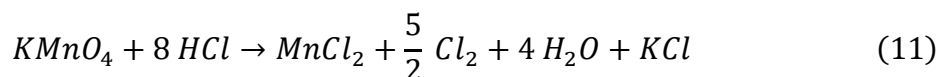
Kuivahapetuksessa ferraattia voidaan valmistamaa joko kalsinoimalla rauta(III)oksidia ja kaliumperoksidia 350–370 °C lämpötilassa tai vaihtoehtoisesti natriumperoksidia 370 °C lämpötilassa, jolloin muodostuu joko kalium- tai natriumferraattia. Kalsinoinnissa kiinteitä aineita kuumennetaan hapettomissa olosuhteissa. Koska kalsinoinnissa tarvitaan korkeita lämpötiloja ja peroksidit ovat aika kalliita, kuivahapetus ei ole kovin taloudellinen tapa syntetisoida ferraattia. Lisäksi korkeissa lämpötiloissa piilee räjähdysriski, joten kuivahapetusta ei yleisesti pidetä mielekkäänä synteesitapana.^{6,10}

Märkähapetuksessa lähtökohtana on saattaa vesiliuoksessa oleva kolmenarvoinen rauta kuudenarvoiseksi hyvin alkalisissa olosuhteissa. Märkähapetuksella valmistetaan enimmäkseen kaliumferraattia, sillä kiinteän natriumferraatin lopputuotteeksi saaminen on hyvin haastavaa natriumferraatin ollessa hyvin liukoinen natriumhydroksidiin. Ferraattia voidaan esimerkiksi valmistaa märkähapetuksella rauta(III)hydroksidin ja natriumperklooraatin avulla, jolloin välituotteena muodostuu ferraatin natriumsuolaa, joka muutetaan kuivaamista kestäväksi kaliumferraatiksi:^{6,11}



Yllä olevan reaktiosarjan (8–10) avulla voidaan saavuttaa synteesituotteelle ~90 % puhtaus, mutta synteesin ongelma on varsin vaatimaton saanto, noin 10–15 %.¹²

Ferraattia voidaan syntetisoida märkähapetuksena myös kaliumpermanganaatin, kolmiarvoisen raudan suolojen ja kaliumhydroksidin avulla:^{13,14}

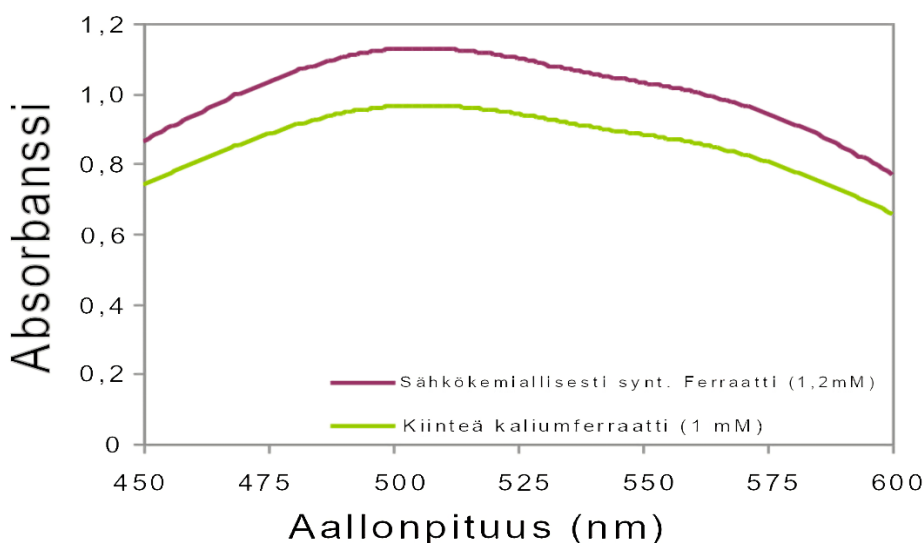


Vaikka märkähapetusta pidetään kuivahapetusta käytännöllisempänä ratkaisuna valmistaa ferraattia sen tuottaman kiinteän, aika puhtaan synteesituotteen, on sen

haasteina synteesissä käytettyjen ja siinä muodostuvien sivutuotteiden aiheuttama kuormitus ja haitallisuus. Pelkästään märkähapetuksen suodatus- ja puhdistusvaiheissa käytetään esimerkiksi *n*-heksaania, 2-propanolia, metanolia ja dietyylieetteriä, jonka jälkeen synteesituote voidaan vasta kuivata vakuumissa.^{13–15}

2.3 Ferraatin karakterisointi

Ferraattia voidaan karakterisoida esimerkiksi spektrofotometrisin menetelmin. UV-VIS-spektrofotometrillä ferraatti voidaan tunnistaa spektrin muodosta ja 505 nm kohdalla esiintyvistä absorbanssihiipusta^{16,17} (Kuva 5):



Kuva 5: Ferraatin UV-VIS-spektri¹⁷

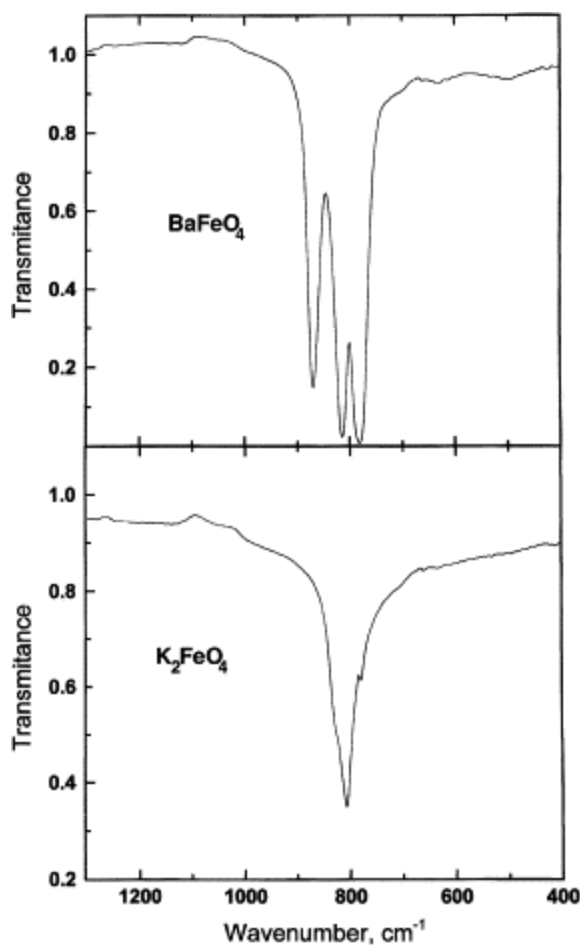
Ferraatille on esitetty molaariseksi absorptiokertoimeksi $1100 \pm 50 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, jolloin ferraattiliuoksen konsentraatiota voidaan arvioida Lambert-Beerin lain avulla:

$$[\text{FeO}_4^{2-}] = \frac{A}{\varepsilon b} \quad (14)$$

Missä A on liuoksen absorbanssi, ε ferraatin molaarinen absorptiokerroin, b valon kulkema matka (cm) ja $[\text{FeO}_4^{2-}]$ ferraatin konsentraatio (M). Kuitenkin UV-VIS-spektrofotometrinen menetelmä konsentraation määrittämiseen on vain suuntaa antava ja UV-VIS-menetelmä soveltuukin paremmin kvalitatiiviseen analyysiin, mikäli standardiferraattiliuoksia ei ole saatavilla. Spektrofotometrinen määrittäminen on suosittu osittain sen helppouden ja spektrofotometriä yleisyyden vuoksi.¹⁸

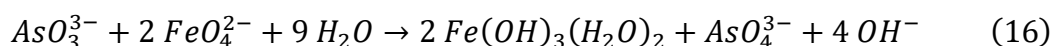
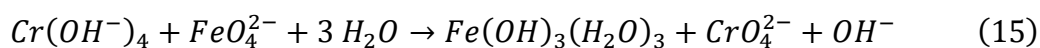
Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopian (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR) avulla voidaan ferraattiyhdisteet tunnistaa spektrin

absorbanssihuipusta aaltoluvulla 780 cm^{-1} . Lopulliseen spektrin muotoon vaikuttaa mm. ferraattiyhdisteen positiivisesti varautunut kationi ja mahdolliset epäpuhtaudet. Kuvassa 6 on esitetty kiinteän bariumferraatin ja kaliumferraatin FTIR-spektrit esitettynä transmittanssin suhteen, joka kuvaa aineen kykyä välittää säteilyenergiaa itsensä läpi. Tällöin transmittanssia tarkasteltaessa absorbanssihuippua vastaava tunnusmerkki on transmittanssipohja:¹⁹



Kuva 6: Ferraattiyhdisteiden FTIR-transmittanssispektrejä.¹⁹

Ferraattikonsentraatio voidaan määrittää myös titrimetrian avulla esimerkiksi kolorimetrisella ja potentiometrisellä titrausmenetelmällä. Kolorimetrinen menetelmä toimii kuitenkin vain matalien ferraattipitoisuuksien analysointiin ja titrausmenetelmä perustuu joko kromiitin tai arseniitin hapettamiseen ferraatilla vahvasti alkalisisissa olosuhteissa:^{20–22}



Kromiittimenetelmässä reaktion 15 jälkeen liuos saatetaan happamaksi rikkihappolisäyksellä, jolloin reaktiotuotteen kromaatti-ionit muuttuvat dikromaatiksi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, joka titrataan standardipitoisella rauta(II)liuoksella. Indikaattorina käytetään natriumdifenyyliamiinisulfonaattia ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NNaO}_3\text{S}$), joka hapettuneessa muodossa antaa liuokselle purppuran värin ja pelkistyneessä muodossa esiintyy värittömänä liuoksessa. Titrauksen päätyttyä ferraattipitoisuus voidaan laskea yhtälöllä 17:²¹

$$[M_n\text{FeO}_4] = \frac{(V_{\text{Fe(II)}}(\text{ml}) + N_{\text{Fe(II)}}) \cdot 1000}{3000 \cdot 5} \quad (17)$$

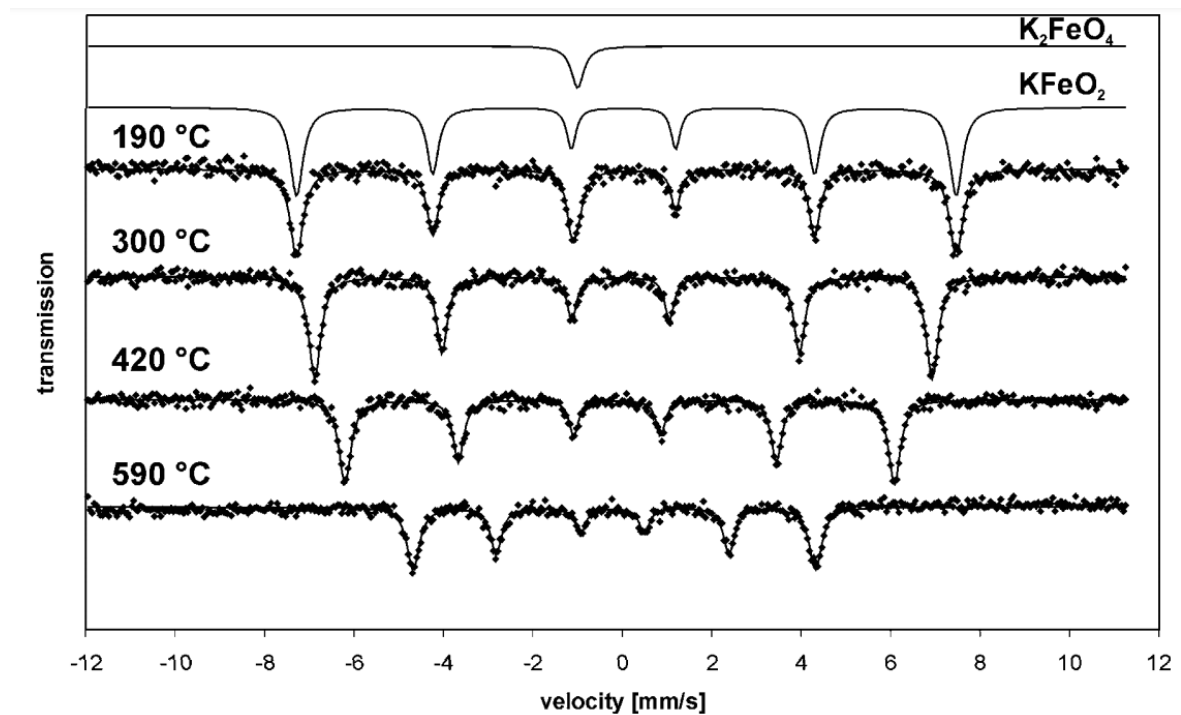
Vastaavasti arseniittimenetelmässä reaktion 16 tuotteena oleva ylijäämäarseniitti kvantifioidaan takaisintitrauksen avulla joko standardikeraattia tai standardibromaattia käyttäen.²²

Nykyisin ferraatin titrimetrinen määrittäminen kromiitti- tai arseenimenetelmällä on pitkälti korvattu potentiometrisellä titrauksella, joka voidaan suorittaa paremmalla toistotarkkuudella ja vähäisemmällä kemikaalikuormalla kuin kolorimetriset määrittäykset.²⁰

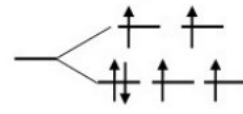
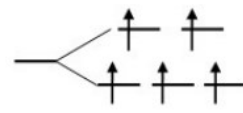
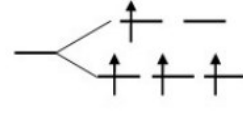
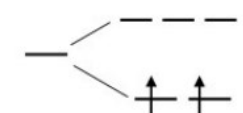
Mössbauer-spektroskopiolla voidaan tunnistaa erityisesti rautayhdisteitä niiden kuudesta transmissiopiikistä, joiden suhteelliset transmianssit ovat vasemmalta oikealle luettuna suhteessa 3:2:1:1:2:3 (Kuva 7). Mössbauer-spektroskopian avulla raudan eri hapetusasteet voidaan erottaa toisistaan isomeeristä siirtymää δ tarkastelemalla. Isomeerinen siirtymä perustuu siihen, että rauta-atomin ytimen halkaisija on perustilassa suurempi kuin virittyneessä tilassa, jonka johdosta eri orbitaalien elektronikonfiguraatiot aiheuttavat toisistaan eriävät mittaustulokset. Alkuaineraudan elektronikonfiguraatio on $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ tai lyhyemmin $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$. Kun rauta ionisoituu esimerkiksi ioniksi Fe^{3+} , sen elektronikonfiguraatio on $[\text{Ar}] 3d^5$ ja ferraatilla vastaava raudan elektronikonfiguraatio on $[\text{Ar}] 3d^2$. Rauta ei kuitenkaan voi esiintyä ionina Fe^{6+} , vaan se muodostaa ferraattina tunnetun oksoanionin FeO_4^{2-} , joka kuitenkin voidaan havaita Mössbauer-spektroskopian avulla ilman, että rautaan liittyneet happiatomit häiritsevät määrittäystä merkittävästi.^{23,24}

Tällöin korkeimmassa energiassa olevan 3d-orbitaalin elektronikonfiguraation muutosta ja sen atomiytimeen heijastuneita vaikutuksia tarkastelemalla voidaan selvittää raudan eri hapetusasteet (Kuva 8).

Kuudenarvoisella raudalla δ on n. -0,9 mm/s. Isomeeriselle siirtymälle ei voida määrittää absoluuttisia arvoja, vaan ne ovat aina vertailuatomista riippuvaisia. Rautayhdisteiden tutkimisessa vertailuatomina käytetään usein raudan isotooppia ^{57}Fe . Mössbauer-spektroskopia on hyödyllinen työkalu ferraatin kinetiikan tutkimiseen esimerkiksi sen spontaanin hajoamisen ja hapetusmekanismien saralla.^{24–26}

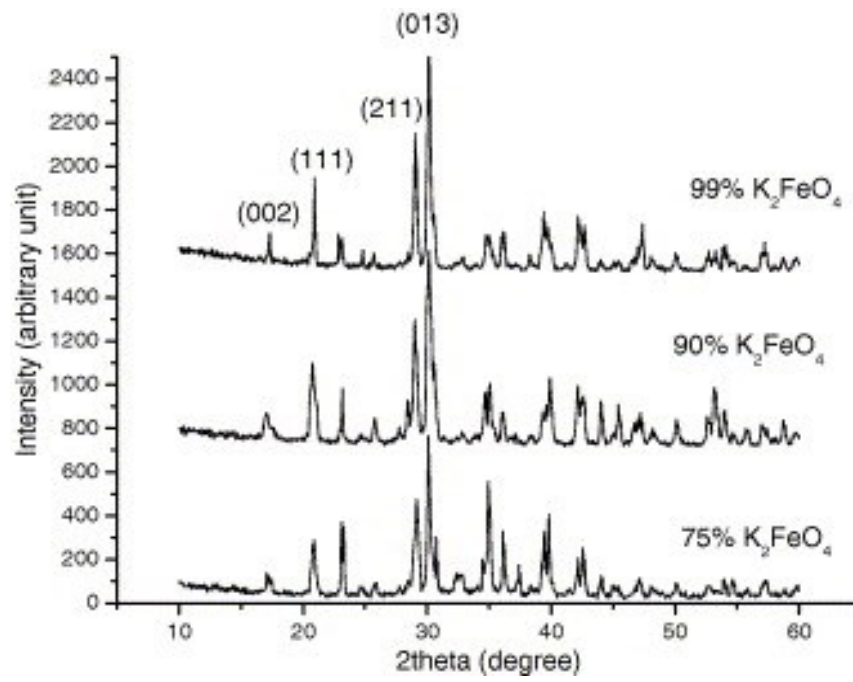


Kuva 7: Kaliumferraatin Mössbauerspektri, josta havaitaan -0,9 mm/s isomeerinen siirtymä ja transmissiopiikkien suhdeluvut.²⁵

3d shell configuration n	Oxidation state	$\delta(\text{mm/s})$ Rel. to $\alpha\text{-Fe}$	$\Delta(\text{mm/s})$
	Fe^{II}	~ 1.1	<i>large</i>
	Fe^{III}	~ 0.4	<i>small or zero</i>
	Fe^{IV}	~ -0.2	<i>small or zero</i>
	Fe^{VI}	~ -0.9	<i>mostly zero</i>

Kuva 8: Raudan 3d-orbitaalien elektronikonfiguraatiot ja niihin yhdistetyt hapetusasteet ja Mössbauerin isomeerisiirtymät.²⁶

Röntgenkristallografiolla (XRD) voidaan tutkia ferraatin kiderakennetta. Kuvan 9 XRD-diagrammin kuvaajan suurimmat piikit (002, 111, 211, 013) ovat kaliumferraatin tunnusmerkkejä ja diagrammin avulla voidaan päätellä ferraatilla olevan tetraedrinen rakenne ortorombisessa pisteryhmässä $pnma$ (D_{2h}). Vastaavasti jos halutaan tietää alkuainepitoisuuksia ottamatta kantaa näytteen sisältämiin yhdisteisiin, voidaan näytteen rautapitoisuus selvittää esimerkiksi röntgenfluorosenssin (XRF) tai induktiivisesti kytketyn plasma massaspektrometrin (Inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS) avulla.¹³



Kuva 9: Kaliumferraatin XRD-kuvaaja sen eri puhtausasteilla.¹³

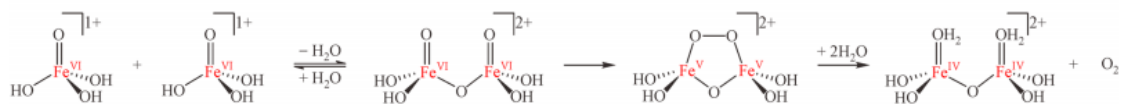
3. FERRAATTI VEDENKÄSITTELYSSÄ

3.1. Yleistä

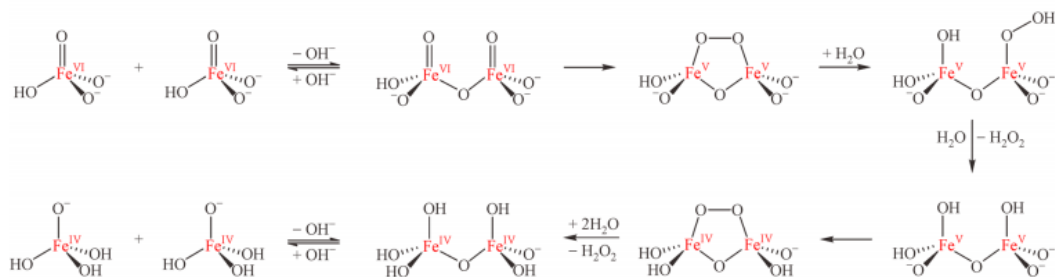
Vedenkäsittelyn avulla voidaan käytetty vesi käsitellä uudelleenkäytettävään muotoon poistamalla siitä epäpuhtaudet. Kemiallisessa saostuksessa poistetaan veteen liuenneita epäpuhtauksia saostamalla ne kiinteiksi aineiksi, jolloin ne voidaan poistaa esimerkiksi mekaanisten menetelmin, (välppäys, suodatus) tai kemiallisten menetelmin (hapetus, koagulointi). Käsiteltävässä vedessä on usein myös biologisia epäpuhtauksia, kuten bakteereja ja viruksia, ja jotta vedestä saadaan uudelleen käyttökelpoista, on se desinfioitava. Tällä hetkellä tunnetuista vedenkäsittelykemikaaleista ferraattiyhdisteet ovat ainoita, joita voi käyttää sekä hapettamiseen, desinfiointiin että koagulointiin.⁴

Ferraatin hapetus- ja desinfiointiominaisuudet perustuvat molemmat samaan toimintaperiaatteeseen eli ferraatin erittäin voimakkaaseen redox-potentiaaliin. Hapettamalla käsiteltävää vettä voidaan hajottaa sen sisältämiä epäpuhtauksia pienemmiksi välituotteiksi, jotka ovat yksinkertaisempia saostaa pois vedestä. Ferraatin hapetusmekanismi on monipuolinen, sillä ferraatti voi siirtää kerralla joko yhden tai kaksi elektronia tai olosuhteista riippuen jopa happiatomin. Desinfiointi nojautuu pitkälti samoihin toimintamekanismeihin, mutta sillä erolla, että kohteena on jokin biologinen epäpuhtaus ja ferraatti vaurioittaa sen soluseinämää, proteiini- tai lipidikuorta ja/tai biologisen organismin perimää.^{4,23}

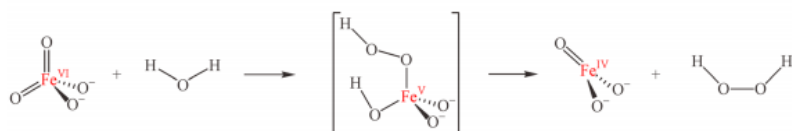
Kun kuudenarvoista ferraattia lisätään käsiteltävään veteen, pelkistyy se ensiksi raudan erittäin reaktiivisiin ja siten epästabiileihin neljän- ja viidenarvoisiin rautaspesieksiin. Nämä spesiekit pelkistyvät hyvin nopeasti raudan stabiiliin, kolmiarvoiseen muotoon, jota voidaan käyttää koagulanttina osana vedenpuhdistusprosessia. Lisäksi ferraatin hajoamistuotteet auttavat katalysoimalla jäljellä olevan ferraatin spontaania hajoamisreaktiota. Ferraatin hajoamismekanismi ja siten sen välituotteiden toiminta prosessissa riippuu käytetyn veden pH:sta ja sen sisältämistä epäpuhtauksista. Kuvassa 10 on esitetty ferraatin spontaanit hajoamismekanismit eri happamuusolosuhteissa.^{3,27}



Kuva 10a: Ferraatin hajoamismekanismi voimakkaan happamissa olosuhteissa (pH 1,0–3,0).³



Kuva 10b: Ferraatin hajoamismekanismi happamissa ja neutraalia lähellä olevissa olosuhteissa (pH 3,0–9,0).³



Kuva 10c: Ferraatin hajoamismekansmi emäksissä olosuhteissa (pH 9,0–10,0).³

Ferraattia ei ole vielä toistaiseksi otettu laajamittaisesti käyttöön vedenkäsittelyteollisuudessa. Suurimpana ongelmana ferraatin käyttöönottoon on sen liuosmuodon heikohko säilyvyys verrattuna muihin koagulantteihin. Käytännöllisesti ajatellen nykytiedon valossa ferraattiliuos tulisi valmistaa paikan päällä. Koska ferraattia voidaan parhaiten valmistaa sähkökemiallisesti erittäin vahvasti alkalisisissa olosuhteissa, täytyy veden pH:n säätöön kiinnittää erityistä huomiota. Kiinteä ferraatti säilyy kohtuullisen hyvin, mutta sen valmistuksessa käytetään haitallisia kemikaaleja, kuten natriumperkloraatia. Perkloraatit ovat kilpirauhasen jodisaantia häiritseviä yhdisteitä. Tällöin kiinteiden ferraattisuolojen täytyy läpikäydä useita puhdistusvaiheita ennen kuin ne soveltuisivat vedenkäsittelyyn. Lisäksi kiinteän ferraatin varastoiminen vedenkäsittelypaikalla on haasteellista johtuen suhteellisen korkeasta ilmankosteudesta ja ferraatin herkästä reagoinnista kosteuteen. Osittain nämä tekijät tekevät kiinteiden ferraattisuolojen käytöstä taloudellisesti epähoukuttelevan vaihtoehdon vedenkäsittelyprosessiin.^{7,28,29}

3.2. Hapetus

Hapettamalla voidaan vedessä olevia yhdisteitä pilkkoa joko helpommin saostuvaan tai vähemmän haitalliseen muotoon. Ferraatilla on erittäin suuri hapetuspelkistyspotentialiaali (Taulukko 2), jonka avulla ferraatti pystyy tehokkaasti reagoimaan vedessä olevien orgaanisten yhdisteiden kanssa (Taulukko 3):³⁰

Taulukko 2: Vedenkäsittelyssä käytettyjä hapettimia.³

Hapetin	Reaktioyhtälöt vedenpuhdistuksessa (järjestys: hapen, emäksinen)	E° (V/ NHE)
Ferraatti	$FeO_4^{2-} + 8 H^+ + 8 e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4 H_2O$ $FeO_4^{2-} + 4 H_2O + 3 e^- \rightarrow Fe(OH)_3 + 5 OH^-$	2,20 0,70
Permanganaatti	$MnO_4^{2-} + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$ $MnO_4^{2-} + 2 H_2O + 3 e^- \rightarrow MnO_2 + 4 OH^-$	1,51 0,59
Otsoni	$O_3 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow O_2 + H_2O$ $O_3 + H_2O + 2 e^- \rightarrow O_2 + 2 OH^-$	2,08 1,24
Hypokloriitti	$HClH + H^+ + 2 e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$ $ClO^- + H_2O + 2 e^- \rightarrow Cl^- + 2 OH^-$	1,48 0,84
Vetyperoksidi	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O$ $H_2O_2 + 2 e^- \rightarrow 2 OH^-$	1,78 0,88
Hydroksyyliiradikaali	$\cdot OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$ $\cdot OH + e^- \rightarrow OH^-$	2,80 1,89
Liuenanut happi	$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$ $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$	1,23 0,40
Klooridioksidi	$ClO_2(aq) + e^- \rightarrow ClO_2^-$	0,95

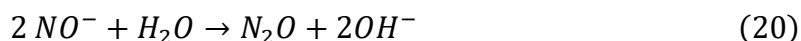
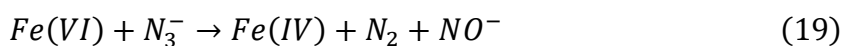
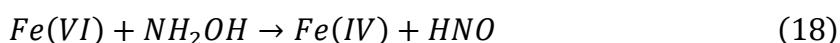
Taulukko 3: Yleisiä vedessä olevia orgaanisia yhdisteitä, joita ferraatti voi hapettaa sekä niiden puoliintumisaikoja.³⁰

Yhdiste	pH	T _½
Vetysulfidi	9,0	2,7 ms
Aniliini	9,0	0,32 s
Tiosulfaatti	9,0	2,8 s
Syanidi	9,0	3,2 s
Fenoli	9,0	25 s
Ammoniakki	9,0	3,27 h
Oksaalihappo	8,0	5,55 h
Etanoli	8,0	6,94 h
Metanoli	8,0	18,5 h

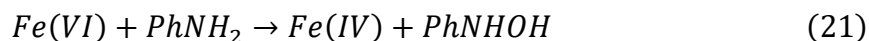
Ferraatin hapetusmekanismi yhdisteille voi tapahtua yhden elektronin siirtomekanismin (1e), kahden elektronin siirtomekanismin (2e) tai happiatomisiirtomekanismin (Oxygen Atom Transfer, OAT) kautta (Kuva 11). 1e-mekanismissa ferraatin Fe(VI) pelkistyy Fe(V):ksi. 2e-mekanismissa Fe(VI) pelkistyy vastaavasti Fe(IV):ksi yhden reaktiovaiheen aikana. OAT-mekanismissa Fe(VI) hapettaa substraattia eli hapetuksen kohteena olevaa ainetta pelkistyen Fe(IV):ksi ja siirtäen happiatomin substraattiin samalla muodostaen hapetetun substraatin X(O). Fe(V)- ja Fe(IV)-spesiesten reaktiokinetiikkaa on vaikea tarkkailla, sillä niiden reaktiivisuudet ovat noin 4 ja 2 kertalukua suuremmat kuin Fe(VI):llä ja siksi hyvin nopeita. Lopulta Fe(V)- ja Fe(IV)-spesiekt pelkistyvät Fe(III):ksi todennäköisesti joko 1e-, 2e- tai kahdella perättäisellä 1e-mekanismilla yhdisteestä ja reaktio-olosuhteista riippuen. Esimerkiksi syanidin CN⁻ uskotaan reagoivan ferraatin kanssa 1e-mekanismiin kautta:^{23,31}



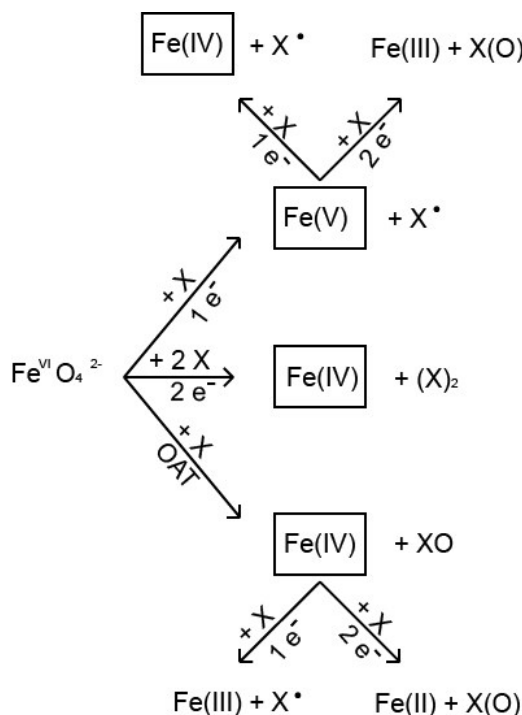
2e-mekanismia ferraattihapetuksessa noudattavat useat tyypiyhdisteet, kuten hydroksyyliamiini NH₂OH (18) ja atsidit N₃⁻ (19, 20):^{31,32}



OAT-mekanismia nähdään useilla amiineilla, esimerkiksi aniliinilla PhNH_2 :



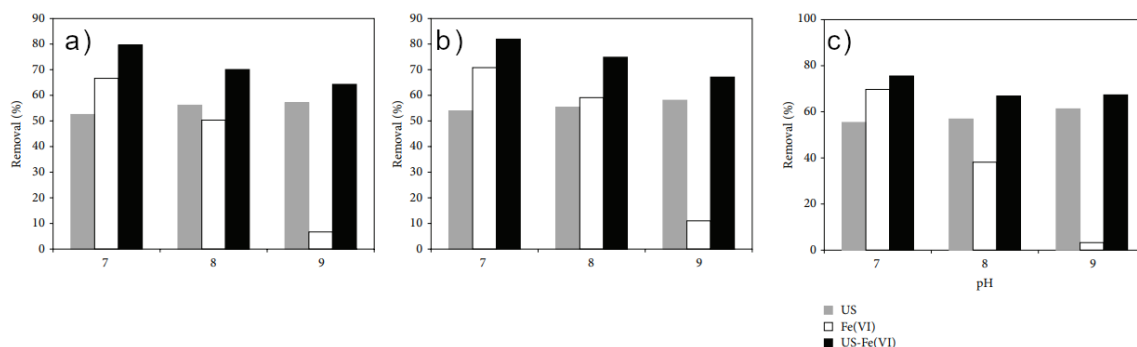
Amiineilla OAT-mekanismi perustuu N-H-sidoksen rikkoutumiseen ja hapen liittymiseen vapautuneelle paikalle.²³



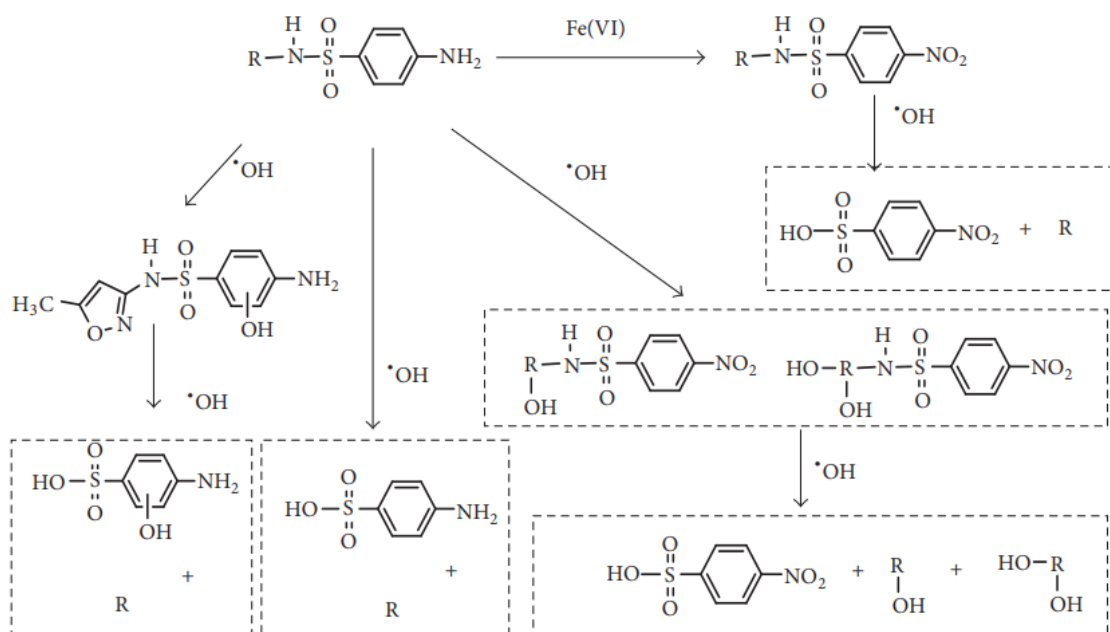
Kuva 11: Ferraatin hapetusmekanismikartta, jossa X kuvaa hapettuvaa substraattia.²³

Ferraatin kykyä hajottaa lääkkeitä vesistä on myös tutkittu, sillä lääkkeiden, erityisesti antibioottien vapautuminen ympäristöön voi aiheuttaa muutoksia ympäristöön esimerkiksi edistää antibioottiresistenttien bakteerikantojen kehittymistä. Yleisien antibioottien, kuten sulfonamidien konsentraatiot vesissä ovat kasvaneet ihmisen toiminnan vaikutuksesta, joten niiden poistaminen vesistöistä on toivottavaa. K. Zhang, Z. Luo, T. Zhang et al. (2015)³³ tutkivat sulfonamidien hapettamista ferraatilla ja ultraäänellä. Kokeessa verrattiin kaliumferraatin, ultraäänen ja niiden yhdistelmän välisiä eroja sulfonamidien poistokykyyn vedestä. Ferraattiannostuksena oli 0,05 mmol/l ja ultraäänihajotuksen parametrit olivat 800 kHz taajuus ja 100 W sähköteho. Tutkimuksissa paljastui, että pH-arvossa 7 ferraatti toimi ultraäänihajotusta tehokkaammin, mutta sitä alkalisismissä olosuhteissa ferraatin teho laski todella nopeasti. Parhaiten kuitenkin pärjasi

sulfonamidien poistossa edellä kuvattujen menetelmien yhdistelmä pH-arvossa 7. Kuvassa 12 a on esitetty sulfonamidien poistoon liittyviä tuloksia pH:n funktiona ja kuvassa 12 b sulfonamidien ehdotettu hajoamismekanismi, kun menetelmänä on ollut käytössä ferraatin ja ultraäänihajotuksen yhdistelmä.³³



Kuva 12a: Sulfonamidien poistoa eri menetelmillä a) sulfadiatsiini b) sulfameratsiini c) sulfametoksatsoli. (US = Ultraääni, Fe(VI) = Ferraatti, US-Fe(VI) = näiden yhdistelmä).³³



Kuva 12b: Sulfonamidien ehdotettu hajoamismekanismi ultraääni-ferraattimetodilla.³³

Suomen vesilaitosyhdistyksen selvityksen mukaan ferraatin käyttö hapettimena on kustannuksiltaan samankaltaista otsonointiin verrattuna, mutta ferraatin käyttö on otsonointia turvallisempaa ja ferraatti pystyy samalla saostamaan fosforia. Kuitenkin ongelmaksi muodostuu ferraatin saaminen käyttökohteeseen. Ferraatin

epästabiiliudesta johtuen joko etukäteen valmistettu ferraatti kuljetetaan sovellutuspaikalle täysin hapettomissa olosuhteissa tai ferraatin syntetisointi järjestetään itse sovellutuspaikalla. Suomen vesilaitosyhdistyksen mukaan vielä 2016 täyden mittakaavan toteutuksia ferraattihapetukselle vedenkäsittelylaitoksissa ei ole Suomessa tai muualla maailmassa.³⁴

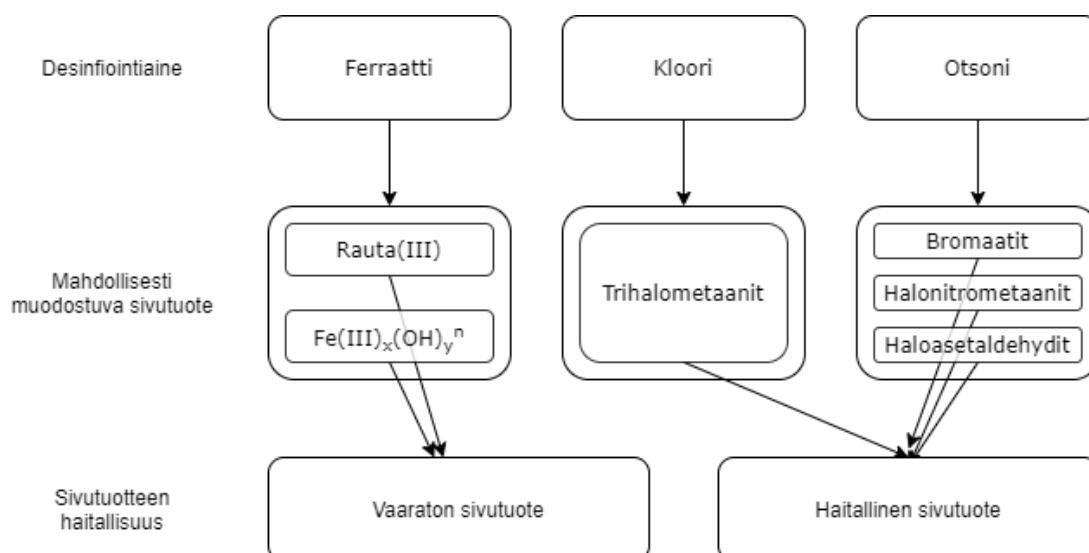
Veden laatua voidaan tarkastella esimerkiksi kemiallisen hapenkulutuksen (Chemical Oxygen Demand, COD) avulla. COD viittaa siihen hapen määrään, joka kuluu, kun analyytin sisältämää orgaanista ainesta hapetetaan voimakkaalla hapettimella, usein kaliumpermanganaattia tai kaliumdikromaattia. Käsittelemättömän veden ja hapettimen avulla käsitellyn veden välisestä COD-arvon eroilla voidaan arvioida myös käytetyn hapettimen tehokkuutta. Koska ferraatti on erittäin voimakas hapetin, se heijastuu myös hyvin COD-poistumisissa. Wang S., Jia-Qian Jang, Panagouloupoulus A. (2006)³⁵ olivat ferraatin avulla saaneet luonnonvesistä ferraatilla 5–20 % suuremmat COD-poistumat kuin ferrisulfaattilla (FS) tai 5–28 % suuremmat kuin alumiinisulfaattilla (ALS). Toisessa Jia-Qian Jang, Stanford C., Alsheyab M. (2009)³⁶ tutkimuksessa ferraatti pienensi näyteveden COD-arvoa lähes saman verran kuin FS (50 % vs. 54 %), mutta annostus rautana oli murto-osa FS verrattuna (0,03 mg Fe/l vs. 37 mg Fe/l).^{36–38}

Ferraatin vahva redox-potentiaali voi myös auttaa veden laadun parantamista hajun osalta. Esimerkiksi anaerobisissa olosuhteissa mikrobien toiminnasta muodostuvat rikkivety H_2S , ammoniakki NH_3 ja tiolit $R-HS$ ovat yleisiä hajuhaittoja jätevesissä ja lisäksi rikkivety on ihmiselle myrkyllinen kaasu. Jätevesissä esiintyvä rikkivety on myös riski vesiputkille, sillä tietyt bakteerit voivat muuttaa rikkivetyä rikkihapoksi, joka voi syövyttää putkistoja. Parhaiten ferraatti poistaa rikkivetyä hapettamalla, kun ferraatin ja rikkivedyn välinen moolisuhde on 3:1 $[Fe(VI):H_2S]$ ja kun pH on reilusti hapan. Myös ferraatin ja rikkivedyn välisen kontaktiajan kasvattaminen parantaa rikkivedyn poistotehokkuutta. Rikkivety voidaankin poistaa lähes täysin ferraatin avulla jätevedestä ~95 % tehokkuudella.⁵

3.3. Desinfiointi

Juoma- ja käyttövesi voi sisältää erilaisia taudinaiheuttajia, jolloin vedenkäsittelyprosessiin täytyy sisällyttää myös desinfiointimenetelmiä. Desinfioinnin tarkoituksena on poistaa taudinaiheuttajat vedestä esimerkiksi kemiallisin keinoin tai säteilytyksellä. Joskus termejä desinfiointi ja sterilisointi käytetään virheellisesti synonyymeinä, mutta sterilisointi tarkoittaa kaiken elävän aineksen poistamisen käsiteltävästä ympäristöstä, mikä vedenkäsittelyssä olisi hyvin hankalaa, kallista ja epärealistista toteuttaa, joten tässä työssä ei oteta käyttöveden sterilisointiin enempää kantaa, vaan käsitellään veden desinfiointia. Kemiallisin keinoin desinfiointi tapahtuu usein hapettamisen kautta. Yleinen tapa desinfioida vettä on käyttää klooria, usein natriumhypokloriittia NaClO . Kloori pystyy reagoimaan mikro-organismien soluseinän molekyylin kanssa, joka tappaa bakteerin tai inaktivoi viruksen. Veden klooraminen on tehokas menetelmä, mutta kloorin liiallinen annostus vesiin johtaa myös sen kulkeutumisen luonnonvesiin, joissa se on vesieliöille haitallinen kemikaali. Lisäksi kloorin käyttö osana vedenkäsittelyä lisää trihalometaanien (trihalomethanes, THM) pitoisuutta vedessä johtuen kloorin ja käsiteltävän veden sisältämän orgaanisten yhdisteiden välisistä reaktioista. Myös muita desinfioinnin sivutuotteita (Disinfection By-Products, DBP) haloetikkahappoja (haloacetic acid, HAA) ja haloasetonitriilejä (haloacetonitriles, HAN) muodostuu kun vettä käsitellään yleisillä desinfiointiaineilla ja/tai hapettimilla. Useita DBP-yhdisteitä pidetään karsinogeenisinä.^{39,40}

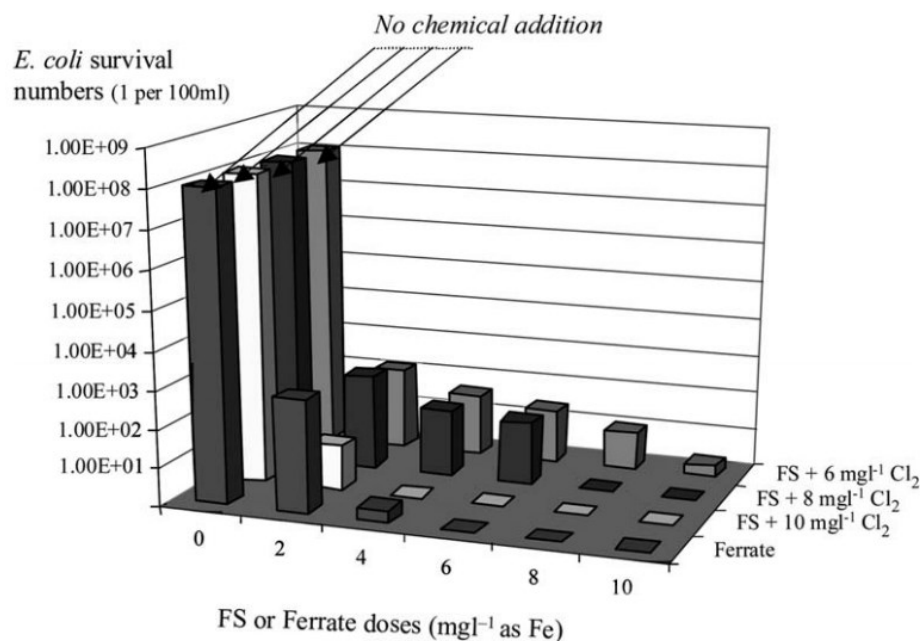
Ferraatin desinfiointiominaisuudet havaittiin ensimmäisen kerran vuonna 1974, kun Murmann R.K. ja Robinson P.R.³⁵ tutkivat ferraattia vedenkäsittelykemikaalina huomaten, että ferraattilisäys käsiteltävään veteen vähensi merkittävästi moniresistentin *Pseudomonas*-suvun bakteerien aktiivisuutta. Ferraattia pidetään vihreänä vaihtoehtona veden desinfiointiin, sillä ferraattia hapettamalla ei muodostu vaarallisia DBP-yhdisteitä vaan pelkistymistuotteena on rauta(III) tai sen eri hydroksidispesiektit. Ferraatin desinfiointimekanismi perustuukin sen voimakkaaseen hapetuskykyyn: Ferraatti-ionin (FeO_4^{2-}) redox-potentiaali on happamissa olosuhteissa +2,20 V ja yleisesti desinfiointiin käytetyn hypokloriitti-ionin (ClO^-) redox-potentiaali vastaavissa olosuhteissa on +1,48 V. Ferraatin desinfiointikyky toimii parhaiten, kun pH on alle 8. Kuva 13 havainnollistaa ferraattia ”vihreänä kemikaalina” desinfiointikäytössä.^{35,41}



Kuva 13:ⁱ Ferraatin ja kahden yleisesti käytetyn desinfointiaineen muodostamia sivutuotteita.^{41,42}

Ferraatti pystyy hyvin tehokkaasti poistamaan bakteereista mm. kolibakteeria *Escherichia Coli*, *Bacillus*-suvun bakteereja ja klooriresistenttejä *Clostridium*-suvun bakteereja, jopa 99,99 % poistotehokkuudella (Kuva 14). Kolibakteerin osalta ferraatin hyvä poistokyky selittyy osittain sen rakenteesta: Ferraatti-ioni muistuttaa steerisesti hyvin paljon fosfaatti-iona – sekä fosfaatti-ionissa että ferraatti-ionissa keskusatomiin (ferraatilla rauta, fosfaatilla fosfori) on liittynyt neljä happiatomia muodostaen tetraedrisen rakenteen. Samankaltaisen rakenteen vuoksi se voi paikkaspesifisti hapettaa esimerkiksi kolibakteerin DNA-polymeraasientsyymiä 1, estäen sen DNA:n replikoitumisen ja siten poistaen bakteeria hyvin tehokkaasti. Kolibakteeria käytetään vedenkäsittelyssä indikaattorina mahdollisesta vesistön ulostesaastumisesta, joten sen rooli veden desinfioinnissa on hyvin tärkeä.^{41,43–45}

ⁱ Käsiteltävän veden klooraaminen ja/tai otsonointi tuottaa myös vaarattomia sivutuotteita, mutta kuvaajan tarkoitus on havainnollistaa ferraatin roolia ”vihreänä kemikaalina” desinfointiprosessissa ja miksi sen käyttöä voidaan pitää haluttuna vaihtoehtona.



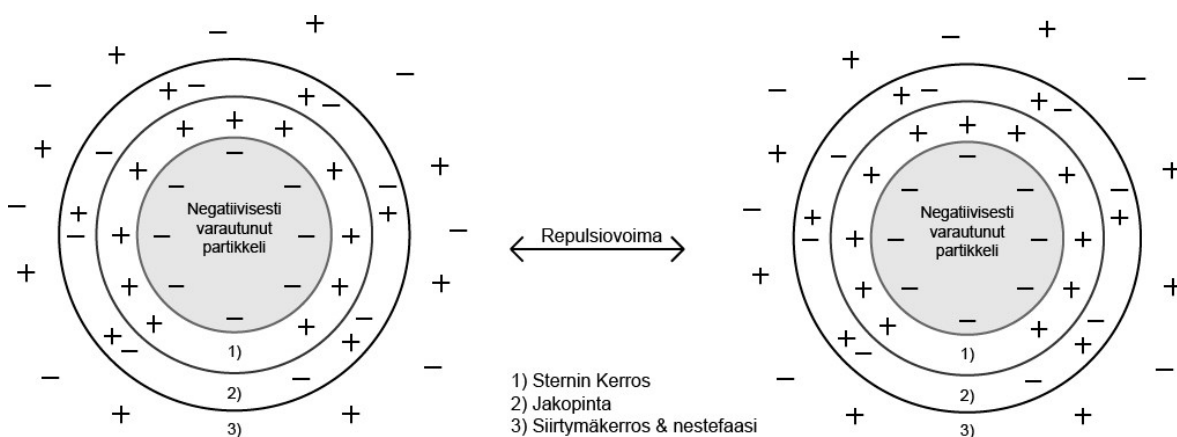
Kuva 14: Kolibakteerin poisto vedestä ferraatilla ja FS + kloorauksella, kun pH = 8.⁴⁵

Virusten desinfiointi ferraatilla on toimintamekanismiltaan hyvin samankaltainen bakteereiden desinfiointiin eli se perustuu pitkälti kohteen rakenteen vaurioittamiseen hapettamalla.ⁱⁱ Virusten desinfiointitehokkuuden tutkimuksessa voidaan käyttää usein muuta virusta kuin desinfioinnin varsinaista kohdevirusta, jos ne ovat riittävän samankaltaiset. Esimerkiksi ihmisen noroviruksen (HNV) tutkimiseen korvikkeena käytetään usein hiiren norovirusta (MNV), sillä se ei ole patogeenistä eli taudinaiheuttavaa vaikutusta ihmiseen. Noroviruksen inaktivointi ferraatilla tapahtunee ensisijaisesti vaurioittamalla sen proteiiniukuorta eli kapsidia hapetuksen avulla ja toissijaisesti tuhoamalla sen RNA-perimän myös hapettamalla. Ferraatti kykenee inaktivoimaan MNV:tä jätevedestä 2,06 mg/l ja 8,29 mg/l annostuksella kolmen minuutin kontaktiajalla 84,15 % ja 99,75 % (-0,8 log₁₀ ja -2,6 log₁₀ suuruinen poistuma) alkuperäisestä viruskuormasta.⁴⁶

ⁱⁱ Virkkeessä käytetään desinfiointimekansimilla vaikutettavaa partikkelia termillä ”kohde”, sillä virkkeessä puhutaan samanaikaisesti bakteereista ja viruksista. Virukset eivät ole eloperäisiä eliöitä, sillä niillä ei ole aineenvaihduntaa ja ne tarvitsevat valmiiksi eloperäisen isäntäsolun lisääntyäkseen.

3.4. Koagulointi

Vesi sisältää usein kolloidisia systeemejä, joissa ulkofaasi on neste ja sisäfaasi kiinteä eli puhutaan suspensiosta. Suspensiossa nestefaasin (vesi) seassa on hyvin pienikokoisia kiinteitä partikkeleita, jotka ovat liian hienojakoisia saostuakseen tehokkaasti jätevedestä. Näitä suspendoituneita kiintoaineita voidaan poistaa jätevedestä koaguloinnin, flokkuloinnin ja sedimentaation avulla. Kolloidisessa systeemissä faasien rajapinta, sähköinen kaksoiskerros (engl. Electrical Double Layer, EDL) (kuva 15), estää kahden faasin sekoittumisen ja suspension tapauksessa sisäfaasina olevalla kiintoaineen ulkopinnalla on negatiivinen varaus. Sähköinen kaksoiskerros koostuu partikkelin negatiivisesti varautuneesta pinnasta, siihen attraktoituneista positiivisesti varautuneista vastaioneista, joiden muodostamaa kerrosta kutsutaan Sternin kerrokseksi. Siirtymäkerroksessa (engl. Diffuse layer) on liuotinta (vesikemiassa vesi), jossa on vastaioneja suurempana pitoisuutena kuin liuottimen varsinaisessa bulkissa. Tällöin vastaionien ja liuottimen seos eli siirtymäkerros pysyy attraktoituneena kolloidiin. Kohtaa, jossa attraktiovoima vähenee niin paljon, että liuos ei enää suoranaisesti vuorovaikuta kolloidin kanssa kutsutaan jakopinnaksi (engl. Slipping plane/shearing plane). Jakopinnan sähköistä potentiaalia kutsutaan Zeta-potentiaaliksi ja se on hyödyllinen parametri, kun tarkastellaan kolloidisen seoksen interaktioita. Koska kolloideilla on samansuuntainen varaus, hylkivät ne toisiaan ja tekee saostumisprosessista erittäin hitaan tai estää sen kokonaan.^{47–49}



Kuva 15: Havainnekuva sähköisestä kaksoiskerroksesta ja negatiivisesti varautuneiden kolloidisten aineiden välisestä repulsiovoimasta. (muokattu)⁴⁹

Kun partikkelin, esimerkiksi kolloidin negatiivinen varaus neutraloidaan koagulantin avulla, puhutaan varauksen neutraloitumiskoaguloinnista, jolloin ennen toisiaan hylkivät varaukset kumoutuvat ja siten kolloidiset partikkelit kykenevät takertumaan toisiinsa kiinni eli koaguloitumaan. Toinen koaguloitumismekanismi on ns. pyyhkäisykoagulointi, jossa kolloidiset partikkelit jäävät loukkuun metallihydroksidien rakenteeseen, jotka muodostuvat, kun koagulantti reagoi veden kanssa.²⁷

Koaguloinnin yhteydessä muodostuu kiintoaineesta hiutaleita eli flokkeja, jotka erottuvat nestefaasista. Flokkien erottaminen vedestä parantaa veden laatua. Flokkeilla on tapana erottua nestebulkista joko laskeutumalla pohjalle tai nousemalla pintaan mukaillen Stokesin lakia (22):⁵⁰

$$v = \frac{g(\rho_p - \rho_f)d^2}{18\mu} \quad (22)$$

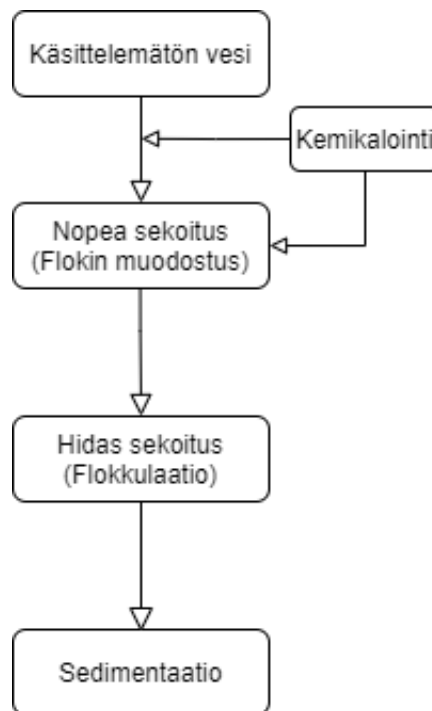
missä v on partikkelin nopeus, g putoamiskiihtyvyys, ρ_p partikkelin tiheys, ρ_f fluidin (käsiteltävä vesi) tiheys, d partikkelin halkaisija ja μ fluidin viskositeetti. Flokin sedimentoitumisnopeus riippuu eniten sen halkaisijasta. Jos flokin tiheys on vettä harvempi esimerkiksi sekoittamisen aikana flokin rakenteeseen jääneestä ilmasta johtuen, nousee se pinnalle. Raskaampi flokki voi laskeutuessaan kerätä pienempiä flokkeja itseensä ja siten laskeutua vielä nopeammin. On kuitenkin huomioitava, että Stokesin laki kuvaa täydellisen pallosymmetrisen kappaleen sedimentoitumista fluidissa, joten yhtälö ei ole täysin todellista tilannetta kuvaava.⁵⁰

Koagulantin lisäys käsiteltävään veteen aikaansaa usein ensin todella pieniä hiutaleita eli mikroflokkeja, joiden kokoa voidaan kasvattaa esimerkiksi sekoittamalla, jolloin seoksen mekaaninen liike lisää mikroflokkien todennäköisyyttä törmätä ja tarttua toisiinsa kiinni muodostaen suurempia flokkeja. Myös flokkulanttien avulla voidaan kasvattaa flokkien kokoa, koska polymeeriketjut liittyvät helposti toisiinsa kiinni ja kasvattavat lisäksi flokin massaa, joka auttaa flokkia laskeutumaan paremmin. Polymeeriflokkulantteja on olemassa esimerkiksi varauksellisia (anioniset ja kationiset flokkulantit), nonionisia ja molekyyliarakenteeltaan suoraketjuisia ja haaroituneita vaihtoehtoja. Flokin kokoon ja morfologiaan vaikuttaa esimerkiksi käytetty koagulantti: McCurdy K., et al. (2004)⁵¹ havaitsivat, että samanlaisessa vedessä

alumiinisulfaatilla muodostuu pinta-alaltaan suurempia flokkeja kuin polyalumiinikloridilla.^{47,48,51}

Flokkien muodostumista voi olla hankala tutkia yksittäisenä tapahtumana, sillä esimerkiksi ferraatin tapauksessa ferraatin hapetusominaisuudet voivat vaikuttaa käsiteltävän veden koostumukseen. Liu et. al. (2021)⁵² vertailivat ferraatin ja rauta(III)kloridin muodostamia flokkeja vesiliuoksessa, jossa oli 50 mg/l kaoliinia. Kaoliini ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) on mineraali, jonka uskotaan olevan inertti ferraatin hapetusreaktioille. Tällöin voidaan olettaa vedessä olevien partikkelien koon kasvamisen johtuvat joko rauta(III)kloridin tai ferraatin hydrolyysispesiesten ja kaoliinin välisistä koagulointireaktioista. Flokkien kokoa arvioitiin partikkelikokoanalysaattorilla (PDA). Tutkimuksessa havaittiin, että ferraatti muodostaa pienempiä flokkeja kuin rauta(III)kloridi, jolloin niiden yhteen törmääminen on flokkulaatiovaiheessa epätodennäköisempää. Ferraatin muodostamilla flokeilla on myös rauta(III)kloridiflokkeja alhaisempi energiahukkanopeus (engl. energy dissipation rate), mikä viittaa helpommin hajoaviin flokkeihin. Ferraattiflokit ovat tyypillisesti myös rauta(III)kloridiflokkeja harvempia, kun puhutaan massa/tilavuussuhteesta (g/l). Tehokkaan koagulointi- ja flokkulointiprosessin aikaansaamiseksi ferraatti tarvitsee jotain polymeeriä apukemikaaliksi. Polymeerit oikein valittuna ja annosteltuna auttavat partikkelien yhteenliittymistä hyvin tehokkaasti. Toisaalta polymeerien käyttö onkin jätevedenpuhdistuksessa hyvin yleistä.⁵²

Koagulointivaiheessa vesimassan sekoitusnopeus on yleensä nopeampaa kuin flokkulointivaiheessa. Tämä johtuu siitä, että koagulointivaiheessa on tärkeä sekoittaa koagulantti mahdollisimman tasaisesti käsiteltävään veteen, jotta koagulantti pystyisi destabiloimaan mahdollisimman paljon kolloidien kiinteä-nesteraajapinnan sähköisiä kaksoiskerroksia. Flokkulointivaiheessa rauhallisempi sekoitusnopeus on tarpeen, jotta muodostuneet mikroflokit törmätessään liittyisivät toisiinsa kiinni. Liian nopeassa sekoitusnopeudessa kiinnittyneet flokit voivat rikkoontua ja täten tuottaa heikomman tuloksen sedimentaatiovaiheessa, koska pienemmät/kevyemmät flokit laskeutuvat raskaita flokkeja huonommin, kuten Stokesin laissa on kuvailtu. Kuvassa 16 on esitetty kaaviokuva koagulointiprosessista.^{47,48}

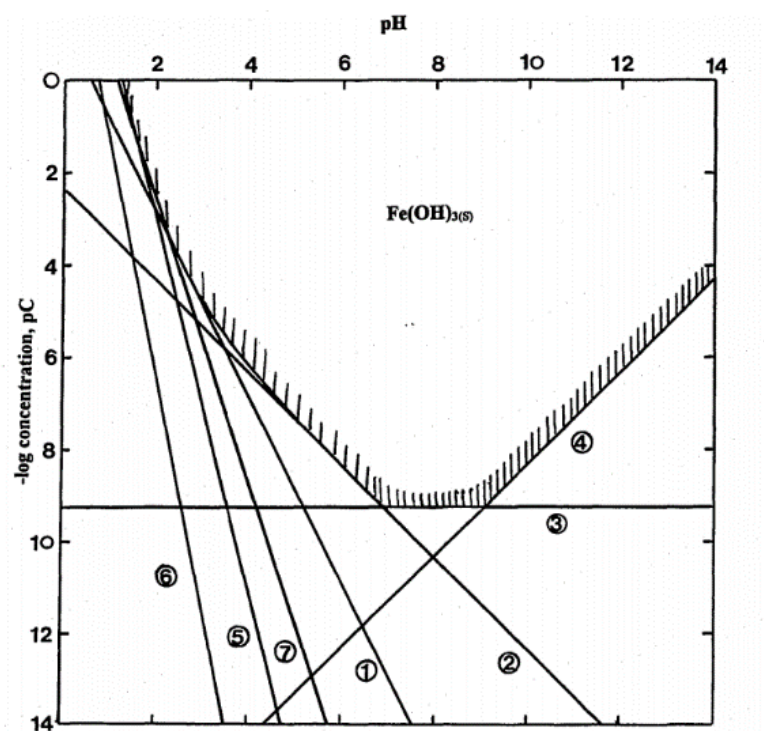


Kuva 16: Koagulointiprosessi. Kemikalointi sisältää pH:n säädön lisäksi koagulantin ja mahdollisen flokkulantin lisäyksen.⁴⁸

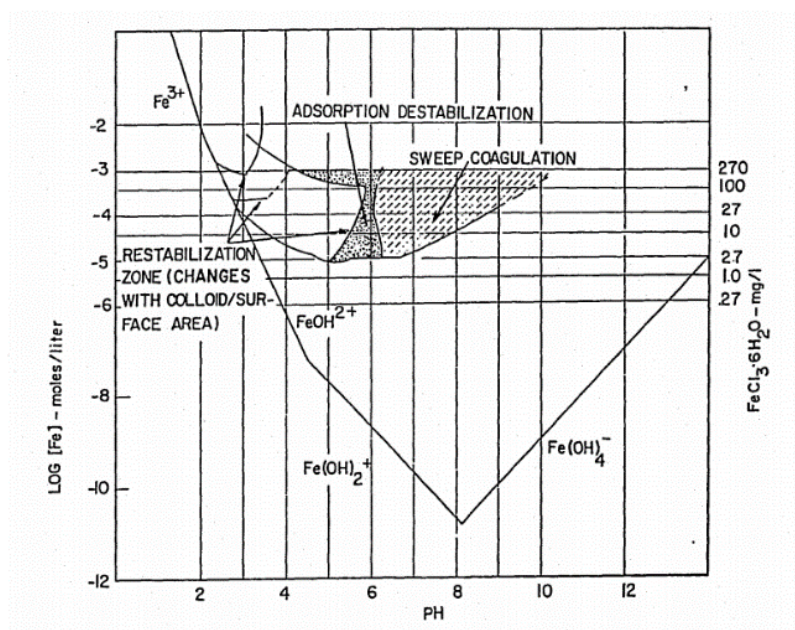
Ferraattiyhdisteiden koagulointimekanismi perustuu pitkälti ferraatin pelkistymisen seurauksena muodostuneiden reaktiotuotteiden toteuttamaan koagulointiin. Kuudenarvoinen ferraatti hapettaa käsiteltävän veden sisältämiä yhdisteitä ja hajottaen niitä helpommin saostuvaan muotoon, osittain siten edistäen koagulointia. Hapettamisen seurauksena ferraatti pelkistyy ensin nopeiden neljän- ja viidenarvoisten rautavälivaiheiden kautta kolmiarvoiseksi raudaksi, jonka eri (okso)hydroksidispesieket osallistuvat koagulointiin. Raudan (okso)hydroksidispesiестen suhde riippuu hyvin paljon vesiliuoksen pH:sta. Taulukossa 4 ja kuvissa 17a ja 17b on esitetty kolmenarvoisen raudan muodostamien (okso)hydroksidispesiестen muodostumisyhtälöt, niiden laskennallinen jakauma pH:n funktiona vesiliuoksessa ja rauta(III):n koagulointidiagrammi.^{53,54}

Taulukko 4: Kolmenarvoisen raudan vesiliuoksessa muodostamien spesiesten spesiestaulukko.⁵³

#	Reaktio	ΔH_r^0 (kcal mol ⁻¹)	Log K (25 °C)
1	$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$	10,4	-2,19
2	$Fe^{3+} + 2 H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + 2 H^+$	17,1	-5,67
3	$Fe^{3+} + 3 H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3 H^+$	24,8	-12,56
4	$Fe^{3+} + 4 H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_4^- + 4 H^+$	31,9	-21,60
5	$2Fe^{3+} + 2 H_2O \rightleftharpoons Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	13,5	-2,95
6	$3Fe^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$	14,3	-6,30
7	$Fe(OH)_3 (s) \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3 OH^-$	20,73	-38,70



Kuva 17a: Kolmenarvoisen raudan vesiliuoksessa muodostamien spesiesten laskennallinen jakauma 25 °C lämpötilassa pH:n funktiona.⁵³



Kuva 17b: Kolmenarvoisen raudan koagulointidiagrammi.⁵³

Kuvan 17a perusteella voidaan todeta, että rauta(III) liukenee heikoiten pH-arvon 8 tienoilla, kationiset spesiekt, kuten FeOH_2^+ esiintyvät matalissa pH-arvoissa parhaiten ja korkeissa pH-arvoissa kolmenarvoisen raudan monomeerinen anioni $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. Kuva 17b havainnollistaa pH-alueita, joilla varauksen neutraloitumismekanismi ja pyyhkäisykoagulointi tapahtuvat. Varauksen neutraloitumismekanismia tapahtuu lievästi happamissa olosuhteissa, jolloin kationiset spesiekt FeOH_2^+ ja $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ovat pääasiallisesti koagulointiin osallistuvat rautaspesiekt. Pyyhkäisykoagulointi tapahtuu huomattavasti laajemmalla pH-alueella ja on myös määräävä koagulointimekanismi neutraalissa ja alkalisissa olosuhteissa. Varauksen neutralointimekanismi on pyyhkäisymekanismia tehokkaampi esimerkiksi veden turbiditeetin eli sameuden poistossa. Tämä selittyy osittain sen takia, että varauksen neutralointimekanismi tapahtuu pienemällä koagulanttiansiannoksella kuin pyyhkäisymekanismi.^{27,53,55}

Koaguloimalla voidaan poistaa vedestä esimerkiksi siihen liuenneita orgaanisia yhdisteitä (Dissolved Organic Matter, DOM), joihin esimerkiksi humusyhdisteet (Humic Substance, HS) kuuluvat. Humusyhdisteet ovat luonnossa esiintyviä orgaanisia yhdisteitä, jotka syntyvät eläin-, kasvi- ja mikrobiperäisten aineiden hajoamisesta. Niitä esiintyy sekä mullassa että vesissä ja HS-pitoisuuden kasvu aikaansaa veden ruskean ja sameahkon värin. Humusyhdisteet voivat koostaa ison

osan luonnonvesissä esiintyvistä kokonaisorgaanisesta hiilestä eli TOC:sta (Total Organic Carbon). TOC joskus virheellisesti sekoitetaan lähellä olevaan DOC-termiin (Dissolved Organic Carbon), joka kuvaa liuenutta orgaanista hiiltä eli sitä TOC-pitoisuuden osuutta, joka jää liuokseen, kun se suodatetaan 0,45 µm suodattimen läpi. Humusyhdisteiden poistamiseen ferraatin avulla Graham N. J. D. et. al. (2010)⁵⁶ havaitsivat, että parhaat koagulointitulokset eli korkeimmat TOC-poistumat saadaan, kun pH on noin 5 (~85 % poistuma). Ferraattiannostuksen kynnysarvoksi eli tilanteeksi, jossa TOC-poistuma ei enää merkittävästi muutu koagulantin lisäyksen funktiona Graham N. J. D. et. al. (2010)⁵⁶ saivat omissa kokeissaan noin 80 µM vedessä, jossa oli 20 mg/l humushappoa. Kokeissa havaittiin myös, että muodostuneiden flokkien koko ei ferraattia käytettäessä lähde laskemaan optimiannostuksen ylittyessä, vaan sen kasvu hidastuu/pysähtyy. Verrattuna rauta(III)kloridiin FeCl₃, yleisesti käytettyyn koagulanttiin, jonka flokki-indeksi (FI) eli keskimääräistä flokin kokoa indikoiva suure käyttäytyy paraabelin tavoin: kynnysarvon saavuttamisen jälkeen FI lähtee hyvin nopeasti laskemaan, mikä viittaa flokkien hajoamiseen ja niiden koon pientymiseen. Tämän perusteella voidaan olettaa ferraatin käytön antavan liikkumavaraa annostuksen määrittämiseen teollisissa sovellutuksissa.^{56,57}

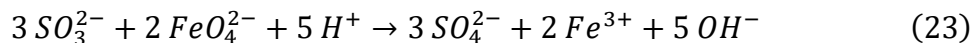
Liuenutta orgaanista hiiltä ja sen fraktioita voidaan tarkastella esimerkiksi UV-VIS:n avulla mittaamalla näyteveden absorbanssia 254 nm aallonpituudella. (UV₂₅₄)ⁱⁱⁱ UV₂₅₄-Absorbanssilla voidaan arvioida liuenneen orgaanisen hiilen ja erityisesti aromaattisen hiilen hydrofobisia fraktioita vedestä. Varsinaiseen kvantitatiiviseen määrittämiseen UV-VIS-menetelmä ei kuitenkaan sovi johtuen esimerkiksi määritettävien yhdisteiden ja käytännön analyyttien koostumusten monimutkaisuudesta, jolloin luotettavien standardien valmistaminen on hankalaa,

ⁱⁱⁱ UV-VIS-analytiikkaa käytettäessä vesinäytteessä olevan orgaanisen hiilen tyyppin arviointiin on huomioitava, että spektrofotometriaan ja tarkemmin valon absorbanssiin/transmittanssiin pohjautuvissa menetelmissä kiinteät aineet analyytissä häiritsevät luotettavia määrittäksiä. Tällöin analyytistä on poistettava kiinteä aines suodattamalla esimerkiksi 0,45 µm suodattimen läpi. Tällöin kiinteän aineen puuttuessa UV₂₅₄-tulos viittaakin enemmän liuenneen orgaanisen hiilen sisältämiin hydrofobisiin fraktioihin.

ellei mahdotonta. Kuitenkin, jos vedessä on/on ollut suuri HS-pitoisuus, on mahdollista, että ferraatilla koaguloidessa muodostuu hydrofiilisiä fraktioita, joita ei havaita aivan yhtä hyvin kuin hydrofobisia fraktioita absorbanssipohjaisella mittauksella. Tällöin voidaan lisäksi käyttää korkean erotuskyvyn kokoekskluusiokromatografiaa (High Pressure Size Exclusion Chromatography HPSEC), jolla voidaan ottaa kantaa myös fraktioiden molekyylikokoon ja rakenteeseen, mikäli laitteistoon on kytketty tarkoitukseen sopiva detektori.^{40,58}

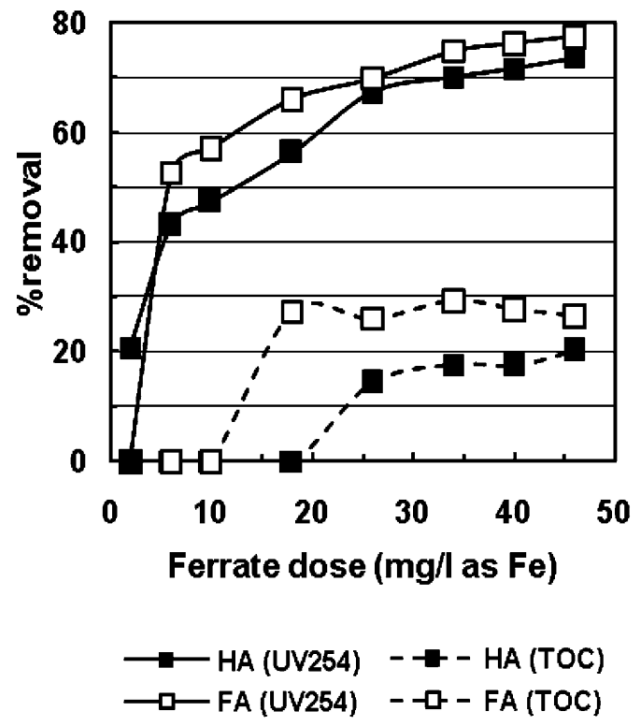
Ferraatin kykyä poistaa luonnon orgaanista ainesta (Natural Organic Matter, NOM) on tutkittu suhteellisen paljon. Ferraatin tapauksessa on hankalaa osoittaa, että kuinka paljon NOM-poistumasta on peräisin hapetus-pelkistysreaktioista ja ferraatin hajoamistuotteiden aiheuttamista koagulointireaktioista. NOM koostuu enimmäkseen mikrobien hajottamasta kuolleesta kasvi- ja eläinmassasta ja ne voidaan niiden molekyyllipainon ja liukoisuuden perusteella jaotella humushapoiksi (Humic acid, HA) ja fulvohapoiksi (Fulvic acid, FA). Humushapot ovat fulvohappoja molekyyllipainoltaan painavampia. Humushapot liukenevat paremmin alkalisisissa olosuhteissa kuin happamissa ja fulvohappojen liukoisuuteen pH-olosuhteet eivät vaikuta niin paljon. HA:t kuuluvat aikaisemmin kuvattuihin humusyhdisteisiin HS.⁵⁹

Lim M., Kim M. (2009)⁵⁹ Tutkivat kaliumferraatin vaikutusta NOM:n poistoon Etelä-Koreasta kerättyyn jokiveteen, johon lisättiin kaupallisia HA- ja FA-valmisteita, jotta veden NOM-pitoisuus olisi ~10 mg/l. Ferraattia lisättiin välillä 2–46 mg/l Fe nopean sekoituksen (1 min, 300 rpm) aikana, jonka jälkeen seoksen annettiin flokkuloitua hitaalla sekoitustahdilla (35 rpm) 25 minuutin ajan. Kokeet suoritettiin pH-arvossa $7,8 \pm 0,2$ lämpötilan ollessa 20 °C. Hitaan sekoituksen jälkeen Lim M., Kim M. lisäsivät natriumsulfiittia $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ samalla sekoittaen 2 minuutin ajan 300 rpm nopeudella reagoimatta jääneen ferraatin pelkistämiseksi ja reaktion pysäyttämiseksi (23):



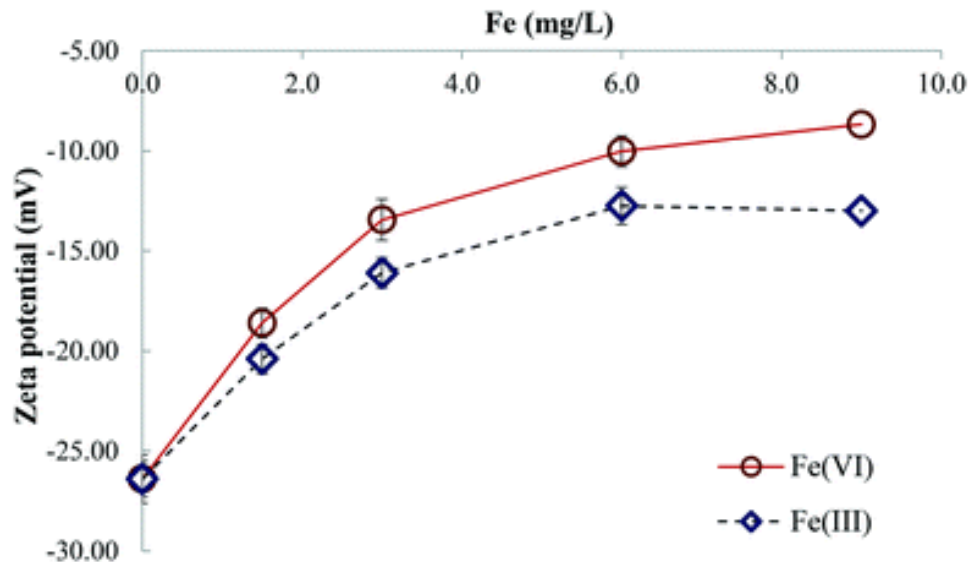
Lopuksi vesi suodatettiin 0,45 µm suodattimen läpi ja suodokset analysoitiin UV-VIS-spektrofotometrillä ja TOC-analysaattorilla. Ferraatin havaittiin tuottavan vertailukelpoisia tuloksia kaupallisiin koagulantteihin verrattuna. Kuitenkin analyysimenetelmien välisissä tuloksissa oli suurta eroa (Kuva 18). UV₂₅₄-analyysissa ferraatti poisti enimmillään 73,6 % HA ja 77,5 % FA, mutta TOC-

analyyyseissa poistumat samoille näytteille olivat 20,3 % HA ja 29,3 %. Eroavaisuudet indikoivat, että ferraatti pystyy katkaisemaan sidoksia, jotka absorboivat 254 nm valoa, mutta ei aivan onnistu hajottamaan orgaanista materiaa epäorgaaniseksi hiileksi ja vedeksi. Poistumien väliset erot HA:n ja FA:n osalta johtuvat niiden rakenteellisista eroista. FA:t ovat pienempinä molekyyleinä helpompi hajottaa ja fulvohapoissa on enemmän karboksyyli- ja hydroksyyli-ryhmiä COOH ja OH⁻, ja niiden ionimuodot COO⁻ ja O⁻ voidaan suhteellisen helposti koaguloida ferraatin hajoamisessa muodostuneella kolmenarvoisella raudalla. Lisäksi, koska kokeet suoritettiin pH-arvossa $7,8 \pm 0,2$ ovat monet NOM:ssa olevat karboksyyli-ryhmät ionisoituneita (pKa 4,5) ja fenoliset hydroksyyli-ryhmät osittain ionisoituneita (pKa 8,0). Tämä indikoi sitä, että osa NOM:sta koaguloituu hyvinkin helposti rauta(III)hydroksidilla jo ilman ferraatin hapettavaa vaikutusta. Tutkimuksessa suoritettiin myös vertailukokeet eri lämpötiloilla ja pH-arvoilla ja havaittiin, että vahvasti happamissa olosuhteissa (pH 3, 20 °C) HA- ja FA-poistumat olivat noin 90 %. Lämpötilalla oli iso ero, sillä pH-arvossa 7,8 tehdyissä lämpötilavertailuissa 10 °C poikkeama 20 °C molempiin suuntiin aiheutti noin 10 prosenttiyksikön muutoksen tuloksiin siten, että NOM-poistumat kasvoivat lämpötilan kasvaessa.⁵⁹



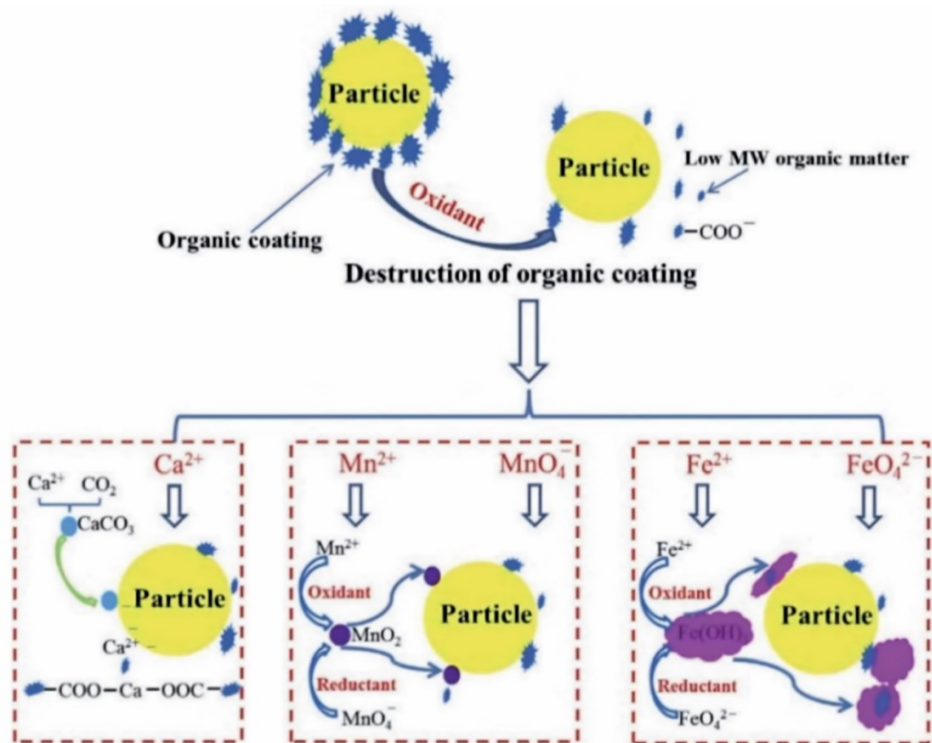
Kuva 18: NOM-poistumia ferraatilla eri analyysimenetelmillä annostuksen funktiona.⁵⁹

Ferraattilisäyksen kasvaessa pyyhkäisykoagulointimekanismin osuus koaguloinnista kasvaa. Varauksen neutraloitumista voidaan todeta zeta-potentiaalin mittauksella. Mitä lähempänä zeta-potentiaali on nollaa, kuitenkin hieman negatiivisen puolella, sitä helpommin koagulointi tapahtuu. Kuvassa 19 on esitetty Dongyu et. al. (2009)⁶⁰ havaintoja ferraatin ja kolmenarvoisen rautakoagulantin lisäyksen vaikutuksesta kolloidien zeta-potentiaaliin, josta voidaan todeta, että ferraatti neutraloi kolloidin varausta hieman tavallista rautakoagulanttia paremmin:²⁷



Kuva 19: Kolloidien zeta-potentiaalin muutos eri hapetusasteilla olevien rautakoagulanttien annostuksen funktiona.²⁷

Kolloidilla voi olla myös varsinaisen partikkelin peittävä orgaaninen pinnoite, joka estää tehokkaan koaguloinnin perinteisellä koagulantilla. Tällöin orgaaninen pinnoite on poistettava partikkelin ympäriltä hapettamalla ennen koagulointia, jolloin kolloidin zeta-potentiaali kasvaa ja koagulantti toimii paremmin vedessä. Tätä prosessia kutsutaan esihapetukseksi (Kuva 20). Esimerkiksi rauta- ja alumiinisulakoagulanttien tukena voidaan esihapetukseen käyttää desinfioinnista tuttuja hapettimia, kuten esimerkiksi natriumhypokloriittia, veden otsonointia tai permanganaattia. Myös aktiivihiiltä, jolla on erittäin suuri pinta-ala massayksikköä kohden, voidaan käyttää adsorbenttina ja apuaineena koagulointiprosessissa. Aktiivihiili pystyy hyvin tehokkaasti keräämään kiintoainetta vedestä ja siten kirkastamaan vettä, kun sitä käytetään koaguloinnin yhteydessä. Ferraatti voimakkaana hapettimena ja koagulanttina pystyy periaatteessa poistamaan kolloidisen partikkelin orgaanisen pinnoitteen ja koaguloimaan sen samalla kemikaalilisäyksellä käsiteltävästä vedestä ilman DBP-muodostumia, joten optimiolosuhteissa ferraatin käyttö olisi suoraviivainen tapa käsitellä kuvatus kaltaisia jätevesiä.⁶¹



Kuva 20: Orgaanisen pinnoitteen poistaminen esihapetuksella.⁶¹

Kuvassa 20 voidaan huomata orgaanisen pinnoitteen poistamisesta muodostuvaa matalan molekyylipainon orgaanista ainesta ja negatiivisesti varautuneita COO^- -ryhmiä, jotka on helppo kerätä vedestä esimerkiksi pyyhkäisoagulointimekanismin ja/tai polymeerin avulla.

Esihapetus ferraatilla on osoittautunut lupaavaksi veden sameuden poistoon erityisesti silloin, kun pääasiallisen koagulantin annostus on pieni. Ma J., Liu W. (2002)⁶² tutkivat ferraatin avulla suoritettua esihapetusta luonnonvesiin, kun varsinaisena koagulanttina käytettiin alumiinisulfaattia. Ferraatti oli syntetisoitu märkähapetusmenetelmällä kokeita varten. Kokeiden tuloksissa havaittiin, että kun ferraattia käytettiin esihapetuksessa saostuman laskeutumisen jälkeen mitattu sameus oli 20 % pienempi kuin ilman ferraattiesihapetusta. Kun näytteet suodatettiin vielä 1–2 μm suodatinpaperin läpi, sameus oli ferraatilla suoritettua esihapetuksen jälkeen 35 % pienempi kuin ilman ferraattiesihapetusta. Tämä indikoi sitä, että kyseisessä tutkimuksessa muodostuneet ferraattiflokkit ovat suurempia kuin suodatinpaperin huokoskoko. 35 % sameusreduktiota voidaan pitää hyvänä tuloksena, sillä suodatetun veden sameus oli hyvin matala, noin 0,8 NTU ilman ferraattikäsittelyä ja tutkimuksessa käytetyn raakaveden sameus 282 NTU.⁶²

Ferraattia on useissa koagulointitutkimuksissa käsitelty ainoana vedenkäsittelyyn osallistuvana koaguloivana kemikaalina, mutta harvemmin yhdistelmäkemikaloinnin näkökulmasta. Malik S. et al. (2017)⁶³ tutkivat tekstiiliteollisuuden jäteveden puhdistusta COD:n ja värin suhteen käyttäen ferraattia ja rauta(III)sulfaattia yhdessä, sillä alustavissa kokeissa havaittiin, että ferraatti ei yksin onnistunut juurikaan vaikuttamaan COD:n ja värin vähenemiseen vedestä. Kokeet suoritettiin alkalisissa olosuhteissa, vaikka ferraatin hapetusominaisuudet ovat parempia happamissa olosuhteissa. Alkaliset olosuhteet (pH 9) valittiin, jotta ferraatin ja veden väliset hapetusreaktiot olisi vähäisempiä ja ferraatti hapettaisi enemmän vedestä poistettavia spesieksiä. Ferraattia käytettiin siis esihapettimena/apukoagulanttina. Parhaat COD- ja värireduktiot saatiin, kun ferraattia lisättiin 40 mg/l annostuksella ja 3 ml 1,0 M FS lisäkoagulanttina, jolloin veden COD väheni 83 % ja väri 96,5 %. Kun 15 ml FS lisäksi esihapettimena käytettiin 7,5 ml 0,1 M kaliumpermanganaattia ja 22,5 ml 1 M kalsiumkloridia apukoagulanttina COD- ja väripoistumaksi saatiin 52 % ja 54 %, joten ferraatin käyttö esihapettimena toimi huomattavasti paremmin. Tutkimuksessa havaittiin myös ferraatin poistavan toksiineja vedestä muita menetelmiä paremmin. Pelkällä koagulantilla käsitelty vesi poisti vain 32 % toksisista yhdisteistä, otsonointi 45 %, koagulointi+otsonointi+koagulointi 58 % ja ferraatilla jopa 75 %.⁶³

Samassa tutkimuksessa Malik S. et al. (2017)⁶³ ferraatilla esikäsitellyn veden havaittiin tuottavan myös selkeästi vähemmän lietettä paremmilla COD- ja väripoistumilla kuin vertailumenetelmillä. KMnO_4 -FS- CaCl_2 -käsittely tuotti lietettä ~0,61 g/500 ml käsiteltyä vettä kohti ja ferraattimenetelmä ~0,18 g/500 ml. Ferraattimenetelmän todettiin kuitenkin olevan huomattavasti kalliimpi osittain johtuen sen syntetisoinnista märkähapetusmenetelmällä ja synteesisuotteen kuivaamiseen käytetyistä resursseista. Ferraatin korkea kustannus johtuu myös kemikaalin massatuotannon puutteesta. Toisaalta huomattavasti pienempi lietemäärä voi joissakin applikaatioissa olla tavoiteltava asia.⁶³

Ferraatin kykyä poistaa radionuklideja koaguloinnin avulla on tutkittu ainakin yhdessä tutkimuksessa (Potts. M. E., Churchwell D. R. (1994)⁶⁴. Radionuklidi on epävakaa, radioaktiivista säteilyä emittoiva atomiydin. Tutkimuksessa veteen lisättiin amerikiumia ja plutoniumia, jotta veden radioaktiivisuudeksi saatiin

~0,11 MBq.^{iv} Radioaktiivisesti rikastettuja vesiä käsiteltiin ensin säätämällä liuoksen pH NaOH:lla halutulle tasolle ja lisäämällä 5 mg/l Fe⁶⁺ verran ferraattia liuokseen samalla sekoittaen. Nopean sekoituksen (1 min, 300 rpm) ja tunnin kestäneen 20–30 rpm sekoitusnopeudella tapahtuneen flokkulointivaiheen jälkeen näytteiden annettiin sedimentoitua kahden tunnin ajan, jonka jälkeen näytteiden radioaktiivisuus analysoitiin. 5 mg/l ferraattilisäys pystyi parhaimmillaan laskemaan näytteen radioaktiivisuutta 0,11 MBq:sta 55,5 Bq:n tasolle, kun pH oli nostettu alkuperäisestä 7,9 vahvasti alkaliseksi (pH 12,0). Uudelleenkäsittelemällä veden radioaktiivisuus laski alle 3,33 Bq:n.⁶⁴

Myös ferraatin vaikutusta puhdistamolietteen kuivatukseen on tutkittu. Zhang X. et al. (2012)⁶⁵ tutkimuksessa analysoitiin Lijiaon (Kanton, Kiina) kunnallisen vedenkäsittelylaitoksen aktiivilietettä, jonka vesipitoisuus oli 98,58 % ja pH 6,68. Tutkimuksen päätavoitteena oli tutkia pH:n ja ferraattiannostuksen vaikutusta aktiivilietteen vesipitoisuuteen ja kuivausaikaan. Koejärjestelyssä 500 ml aktiivilietteenäytteen pH säädettiin halutulle tasolle rikkihapon ja natriumhydroksidin avulla, jonka jälkeen ferraattia annosteltiin ja seosta sekoitettiin 300 rpm nopeudella 5 minuutin ajan. Lopuksi seosta sekoitettiin hitaasti (nopeutta ei määritetty) 25 minuutin ajan. Kyseiselle aktiivilietteelle havaittiin 1200 mg/l ferraattiannostuksen tuottavan optimituloksen vesipitoisuuden laskuun. Ferraatti toimi parhaiten erittäin happamissa olosuhteissa: kun ferraattia annosteltiin 1200 mg/l ja pH säädettiin optimiarvoon (pH 3) aktiivilietteen vesipitoisuus laski 98,58 %:sta 75,35 %:n. Myös kuivauskokeet aktiivilietteelle suoritettiin annostuksen funktiona. Kuivauskokeissa 500 ml aktiivilietteenäytettä kuumennettiin 105 °C, jotta lietteessä oleva vesi haihtuisi. Kun ferraattia lisättiin 1200 mg/l aktiivilietteenäytteeseen ja sen pH säädettiin optimiarvoon 3, sen vesipitoisuus saatiin laskettua 1,12 g_{vesi}/g_{kiintoaine}, joka oli määritelty aktiivilietteen vapaan veden ja rakenteeseen sidotun veden väliseksi kriittiseksi pisteeksi ajassa ~3 h 10 min, missä käsittelemättömän lietteen kuivumiseen kului ~3 h 30 min. Samalla havaittiin myös, että ferraattikäsitteilyn

^{iv} Artikkelissa (Potts. M. E., Churchwell D. R. (1994)⁶⁴ radioaktiivisuuden asteikkona käytettiin SI-järjestelmän ulkopuolista yksikköä Curie (Ci), joten selvyiden vuoksi tässä työssä käytetään yleisempää radioaktiivisuuden SI-mittayksikköä Becquereliä (Bq) ja sen kerrannaisyksikköjä.

myötä aktiivilietteen vapaan veden ja rakenteeseen sidotun veden kriittinen piste laski $1,12 \text{ g}_{\text{vesi}}/\text{g}_{\text{kiintoaine}}$:sta $0,95 \text{ g}_{\text{vesi}}/\text{g}_{\text{kiintoaine}}$. Tämä voi viitata siihen, että pH:n säätäminen rikkihapolla ja ferraatin ja lietteen väliset hapetus-pelkistysreaktiot olisivat muuttaneet lietteen flokkien rakennetta, jolloin rakenteessa olevaa vettä on vapautunut.⁶⁵

4. YHTEENVETO

Ferraatit ovat ainoita tällä hetkellä tunnettuja yhdisteitä, jotka voivat suorittaa samanaikaisesti desinfiointia, hapetusta ja koagulointia ilman, että prosessin aikana muodostuisi haitallisia DBP-yhdisteitä kuten trihalometaaneja ja haloasetonitriilejä. Ferraatti reagoi käsiteltävässä vedessä ensin hapetusmekanismin kautta, jolla se pelkistyy joko 1e-, 2e- tai OAT-mekanismin avulla epästabiileiksi Fe(V)- ja Fe(IV)-välivaiheiksi, joista edelleen rauta(III)hydroksidiksi, joka suorittaa varsinaisen koaguloinnin. Parhaiten ferraattiyhdisteet toimivat happamissa olosuhteissa, sillä happamissa olosuhteissa ferraatin hapetus-pelkistyspotentiaali on suurempi kuin alkalisissa olosuhteissa.

Ferraattiyhdisteet ovat teoriassa erittäin hyödyllisiä kemikaaleja vedenkäsittelyssä. Vertailukelpoiset koagulointi- ja desinfiointitulokset kaupallisia kemikalointiratkaisuja pienemmillä annostuksilla ilman haitallisia DBP-muodostumia tekevät ferraatista erittäin houkuttelevan, vihreän vaihtoehdon vedenkäsittelyyn. Toistaiseksi ferraatin laajamittaista käyttöönottoa ei olla onnistuttu saavuttamaan johtuen suurimmaksi osaksi ferraatin heikosta säilyvyydestä, sen kiinteään, paremmin säilyvän suolamuodon syntetisoinnin suurista kustannuksista. Sähkökemiallisessa syntetisoinnissa kustannukset ovat alhaiset, mutta säilyvyys on samalla myös heikko johtuen synteesituotteen liuosmuodosta, joten mahdollinen ferraatin in situ-generointi ja suora-annostelujärjestelmä voisi olla ratkaisu. Ferraattia voidaan käyttää myös esihapettimena ja apukoagulanttina yhdessä muiden koagulanttien, kuten polyalumiinikloridin tai rauta(III)sulfaatin kanssa.

5. KIRJALLISUUSVIITTEET

1. *Advanced Oxidation Processes: Applications, Trends, and Prospects*. IntechOpen; 2020. <https://openresearchlibrary.org/viewer/be34a2a3-8bf6-4034-adff-32c50082ea05>
2. GHERNAOUT D, NACEUR MW. Ferrate(VI): In situ generation and water treatment – A review. *Desalination and water treatment*. 2011;30(1-3):319-332. doi:10.5004/dwt.2011.2217
3. Wang S, Shao B, Qiao J, Guan X. Application of Fe in abating contaminants in water: State of art and knowledge gaps. *Frontiers of environmental science & engineering in China*. 2021;15(5). doi:10.1007/s11783-020-1373-3
4. Sharma VK. Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant. *Advances in Environmental Research*. 2002;6(2):143-156. doi:10.1016/S1093-0191(01)00119-8
5. Talaiekhosani A, Talaei MR, Rezaia S. An overview on production and application of ferrate (VI) for chemical oxidation, coagulation and disinfection of water and wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017;5(2):1828-1842. doi:10.1016/j.jece.2017.03.025
6. Jiang J. Advances in the development and application of ferrate(VI) for water and wastewater treatment. *Journal of chemical technology and biotechnology (1986)*. 2014;89(2):165-177. doi:10.1002/jctb.4214
7. Alsheyab M, Jiang JQ, Stanford C 'ecile. On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment - A review. *Journal of Environmental Management*. 2009;90(3):1350-1356. doi:10.1016/j.jenvman.2008.10.001
8. Haupt S, Strehblow HH. Corrosion, layer formation, and oxide reduction of passive iron in alkaline solution: a combined electrochemical and surface analytical study. *Langmuir*. 1987;3(6):873-885. doi:10.1021/la00078a003

9. ROSE JK, RIDER DG, SMELTZ AD, CLARK TO, MONZYK BF, BURCKLE EC. Methods and apparatus for producing ferrate(VI). 2010;(AU2005206927B2).
<https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20100617&DB=EPODOC&locale=&CC=AU&NR=2005206927B2>
10. Alemán J v, Chadwick A v, He J, et al. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure and applied chemistry*. 2007;79(10):1801-1829. doi:10.1351/pac200779101801
11. Wei Y-L, Wang Y-S, Liu C-H. Preparation of Potassium Ferrate from Spent Steel Pickling Liquid. *Metals (Basel)*. 2015;5(4):1770-1787. doi:10.3390/met5041770
12. Sharma VK, Kazama F, Jiangyong H, Ray AK. Ferrates (iron(VI) and iron(V)): environmentally friendly oxidants and disinfectants. *Journal of water and health*. 2005;3(1):45-58. doi:10.2166/wh.2005.0005
13. Li C, Li XZ, Graham N. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate. *Chemosphere*. 2005;61(4):537-543. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.02.027
14. Thompson GW, Ockerman LT, Schreyer JM. Preparation and Purification of Potassium Ferrate. VI. *Journal of the American Chemical Society*. 1951;73(3):1379-1381. doi:10.1021/ja01147a536
15. Licht S, Naschitz V, Liu B, et al. Chemical synthesis of battery grade super-iron barium and potassium Fe(VI) ferrate compounds. *Journal of power sources*. 2001;99(1):7-14. doi:10.1016/S0378-7753(00)00658-3
16. Alsheyab M, Jiang JQ, Stanford C. Engineering aspects of electrochemical generation of ferrate: A step towards its full scale application for water and wastewater treatment. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2010;210(1-4):203-210. doi:10.1007/s11270-009-0242-2
17. Barişçi S, Ulu F, Särkkä H, Dimoglo A, Sillanpää M. Electrosynthesis of ferrate (VI) ion using high purity iron electrodes: Optimization of influencing

parameters on the process and investigating its stability. *International Journal of Electrochemical Science*. 2014;9(6):3099-3117.

18. Stanford C, Stanford C, Jiang J-Q, Jiang J-Q, Alsheyab M, Alsheyab M. Electrochemical Production of Ferrate (Iron VI): Application to the Wastewater Treatment on a Laboratory Scale and Comparison with Iron (III) Coagulant. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2010;209(1):483-488. doi:10.1007/s11270-009-0216-4
19. Licht S, Naschitz V, Halperin L, et al. Analysis of ferrate(VI) compounds and super-iron Fe(VI) battery cathodes: FTIR, ICP, titrimetric, XRD, UV/VIS, and electrochemical characterization. *Journal of power sources*. 2001;101(2):167-176. doi:10.1016/S0378-7753(01)00786-8
20. Golovko DA, Sharma VK, Suprunovich VI, et al. A Simple Potentiometric Titration Method to Determine Concentration of Ferrate(VI) in Strong Alkaline Solutions. *Analytical letters*. 2011;44(7):1333-1340. doi:10.1080/00032719.2010.511748
21. Schreyer JM, Thompson GW, Ockerman LT. Oxidation of Chromium(III) with Potassium Ferrate(VI). *Analytical chemistry (Washington)*. 1950;22(11):1426-1427. doi:10.1021/ac60047a022
22. Schreyer JM, Thompson GW, Ockerman LT. Ferrate Oxidimetry. *Analytical chemistry (Washington)*. 1950;22(5):691-692. doi:10.1021/ac60041a022
23. Sharma VK. Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of organic compounds: Kinetics and mechanism. *Coordination Chemistry Reviews*. 2013;257(2):495-510. doi:10.1016/j.ccr.2012.04.014
24. Clack J, Chem.libretexts.org. The Order of Filling 3d and 4s Orbitals. Published April 29, 2021. <https://chem.libretexts.org/@go/page/10838>
25. Machala L, Zboril R, Sharma VK, Filip J, Schneeweiss O, Homonnay Z. Mössbauer Characterization and in Situ Monitoring of Thermal Decomposition of Potassium Ferrate(VI), K₂FeO₄ in Static Air Conditions. *The journal of physical chemistry B*. 2007;111(16):4280-4286. doi:10.1021/jp068272x

26. Tiwari D, Lee S-M. Ferrate(VI) in the Treatment of Wastewaters: A New Generation Green Chemical. In: *Waste Water - Treatment and Reutilization*. InTech; 2011. doi:10.5772/15500
27. Lv D, Zheng L, Zhang H, Deng Y. Coagulation of colloidal particles with ferrate(vi). 2018;4(5):71. doi:10.1039/c8ew00048d
28. Srinivasan A, Viraraghavan T. Perchlorate: Health effects and technologies for its removal from water resources. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2009;6(4):1418-1442. doi:10.3390/ijerph6041418
29. Yang EL, Shi JJ, Liang HC. On-line electrochemical production of ferrate (VI) for odor control. *Electrochimica Acta*. 2012;63:369-374. doi:10.1016/j.electacta.2011.12.126
30. Sharma VK. Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant. *Advances in Environmental Research*. 2002;6(2):143-156. doi:10.1016/S1093-0191(01)00119-8
31. Sharma VK. Oxidation of inorganic compounds by Ferrate (VI) and Ferrate(V): One-electron and two-electron transfer steps. *Environmental Science and Technology*. 2010;44(13):5148-5152. doi:10.1021/es1005187
32. Sharma VK, O'Connor DB, Cabelli DE. Sequential one-electron reduction of Fe(V) to Fe(III) by cyanide in alkaline medium. *Journal of Physical Chemistry B*. 2001;105(46):11529-11532. doi:10.1021/jp012223x
33. Zhang K, Luo Z, Zhang T, Gao N, Ma Y. Degradation Effect of Sulfa Antibiotics by Potassium Ferrate Combined with Ultrasound (Fe(VI)-US). Fu J, ed. *BioMed Research International*. 2015;2015:169215. doi:10.1155/2015/169215
34. Suomen Vesilaitosyhdistys ry. *Teknis-Taloudellinen Tarkastelu Jätevesien Käsittelyn Tehostamisesta Suomessa*. Suomen Vesilaitosyhdistys ry; 2016. https://www.vvy.fi/site/assets/files/1666/jatevedenkasittelyn_teknis-taloudellinen_selvitys_21042016.pdf

35. Jiang JQ, Panagouloupoulos A, Bauer M, Pearce P. The application of potassium ferrate for sewage treatment. *Journal of Environmental Management*. 2006;79(2):215-220. doi:10.1016/j.jenvman.2005.06.009
36. Jiang JQ, Stanford C 'ecile, Alsheyab M. The online generation and application of ferrate(VI) for sewage treatment-A pilot scale trial. *Separation and Purification Technology*. 2009;68(2):227-231. doi:10.1016/j.seppur.2009.05.007
37. Jia-Qian Jiang A. Panagouloupoulos SW. The exploration of potassium ferrate(VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment. *Chemosphere*. 2006;63(2):212-219. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.08.020
38. Chapter 13 Water quality modeling. *Developments in Water Science*. 2003;51(C):743-786. doi:10.1016/S0167-5648(03)80067-9
39. National Research Council (US) Safe Drinking Water Committee. *Drinking Water and Health: Volume 2: III, The Chemistry of Disinfectants in Water: Reactions and Products.*; 1980. //www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK234591/
40. Golea DM, Upton A, Jarvis P, et al. THM and HAA formation from NOM in raw and treated surface waters. *Water Research*. 2017;112:226-235. doi:10.1016/j.watres.2017.01.051
41. Nguema PF, Jun M. Application of Ferrate (VI) as Disinfectant in Drinking Water Treatment Processes: A Review. *International Journal of Microbiological Research*. 2016;7(2):53-62. doi:10.5829/idosi.ijmr.2016.53.62
42. Li XF, Mitch WA. Drinking Water Disinfection Byproducts (DBPs) and Human Health Effects: Multidisciplinary Challenges and Opportunities. *Environmental Science and Technology*. 2018;52(4):1681-1689. doi:10.1021/acs.est.7b05440
43. Sharma VK, Zboril R, Varma RS. Ferrates: Greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies. *Accounts of Chemical Research*. 2015;48(2):182-191. doi:10.1021/ar5004219
44. Basu A, Williams KR, Modak MJ. Ferrate oxidation of Escherichia coli DNA polymerase-I. Identification of a methionine residue that is essential for DNA

- binding. *Journal of Biological Chemistry*. 1987;262(20):9601-9607. doi:10.1016/s0021-9258(18)47976-8
45. Jia-Qian Jiang A, Panagouloupoulos SW. The exploration of potassium ferrate(VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment. *Chemosphere*. 2006;63(2):212-219. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.08.020
 46. Manoli K, Maffettone R, Sharma VK, et al. Inactivation of Murine Norovirus and Fecal Coliforms by Ferrate(VI) in Secondary Effluent Wastewater. *Environmental Science and Technology*. 2020;54(3):1878-1888. doi:10.1021/acs.est.9b05489
 47. Prakash NB, Sockan V, Jayakaran P. Waste Water Treatment by Coagulation and Flocculation. *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology*. 2014;3(2):479-484. <https://www.researchgate.net/publication/273638362>
 48. Koohestanian A, Hosseini M, Abbasian Z. The Separation Method for Removing of Colloidal Particles from Raw Water . *American-Eurasian J Agric & Environ Sci*. 2008;4(2):266-273.
 49. Park SJ, Seo MK. *Intermolecular Force*. Vol 18.; 2011. doi:10.1016/B978-0-12-375049-5.00001-3
 50. Carlsson B. An introduction to sedimentation theory in wastewater treatment. *Systems and Control Group, Uppsala University*. Published online 1998:1-7.
 51. McCurdy K, Carlson K, Gregory D. Floc morphology and cyclic shearing recovery: comparison of alum and polyaluminum chloride coagulants. *Water research*. 2004;38(2):486-494. doi:10.1016/j.watres.2003.10.005
 52. Liu X, Yin H, Zhao J, Guo Z, Liu Z, Sang Y. Understanding the coagulation mechanism and floc properties induced by Fe(VI) and FeCl₃: population balance modeling. *Water Science and Technology*. 2021;83(10):2377-2388. doi:10.2166/wst.2021.150
 53. Kang L-S. Flocculation kinetics using Fe(III) coagulant in water treatment: the effects of sulfate and temperature. Published online 1994. <https://lib.dr.iastate.edu/rtd/11273>

54. Deng Y, Wu M, Zhang H, Zheng L, Acosta Y, Hsu T-TD. Addressing harmful algal blooms (HABs) impacts with ferrate(VI): Simultaneous removal of algal cells and toxins for drinking water treatment. *Chemosphere (Oxford)*. 2017;186:757-761. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.08.052
55. Cruz D, Pimentel M, Russo A, Cabral W. Charge neutralization mechanism efficiency in water with high color turbidity ratio using aluminium sulfate and flocculation index. *Water (Switzerland)*. 2020;12(2). doi:10.3390/w12020572
56. Graham NJD, Khoi TT, Jiang JQ. Oxidation and coagulation of humic substances by potassium ferrate. *Water Science and Technology*. 2010;62(4):929-936. doi:10.2166/wst.2010.369
57. Rose MT, Patti AF, Little KR, Brown AL, Jackson WR, Cavagnaro TR. A meta-analysis and review of plant-growth response to humic substances: Practical implications for agriculture. In: *Advances in Agronomy*. Vol 124. Academic Press Inc.; 2014:37-89. doi:10.1016/B978-0-12-800138-7.00002-4
58. Pr A. The Possibility of Using UV Absorbance Measurements to Interpret the Results of Organic Matter Removal in the Biofiltration Process. *Rocznik Ochrona Srodowiska*. 2018;(October).
59. Lim M, Kim MJ. Removal of natural organic matter from river water using potassium ferrate(VI). *Water, Air, and Soil Pollution*. 2009;200(1-4):181-189. doi:10.1007/s11270-008-9902-x
60. Lv D, Zheng L, Zhang H, Deng Y. Coagulation of colloidal particles with ferrate(vi). 2018;4(5):71. doi:10.1039/c8ew00048d
61. Cui H, Huang X, Yu Z, Chen P, Cao X. Application progress of enhanced coagulation in water treatment. *RSC Advances*. 2020;10(34):20231-20244. doi:10.1039/d0ra02979c
62. Ma J, Liu W. Effectiveness of ferrate (VI) preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters. *Water Research*. 2002;36:4959-4962.
63. Malik SN, Ghosh PC, Vaidya AN, Waindeskar V, Das S, Mudliar SN. Comparison of coagulation, ozone and ferrate treatment processes for color,

- COD and toxicity removal from complex textile wastewater. *Water Science and Technology*. 2017;76(5):1001-1010. doi:10.2166/wst.2017.062
64. Potts ME, Churchwell DR. Removal of radionuclides in wastewaters utilizing potassium ferrate (VI). *Water Environment Research*. 1994;66(2):107-109. doi:10.2175/wer.66.2.3
65. Zhang X, Lei H, Chen K, Liu Z, Wu H, Liang H. Effect of potassium ferrate (K_2FeO_4) on sludge dewaterability under different pH conditions. *Chemical Engineering Journal*. 2012;210:467-474. doi:10.1016/j.cej.2012.09.013